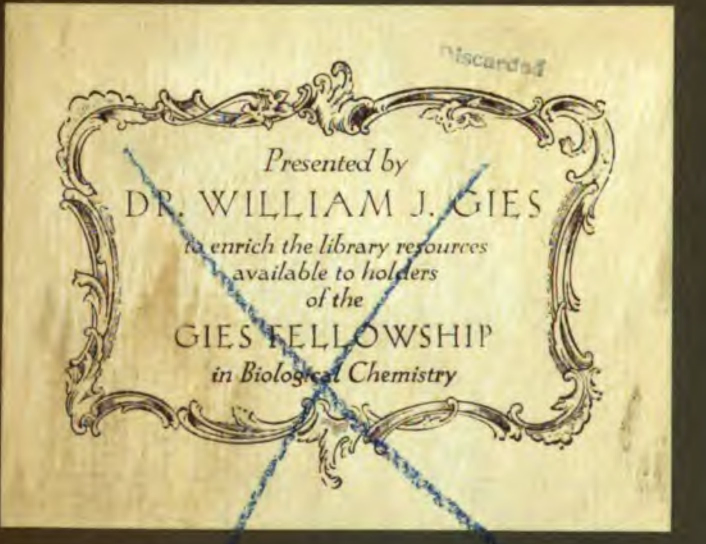


COUNTWAY LIBRARY
HC 369R V



Ulzer und Klimont
Chemie der Fette




Discarded
Presented by
DR. WILLIAM J. GIES
to enrich the library resources
available to holders
of the
GIES FELLOWSHIP
in Biological Chemistry





Allgemeine und physiologische

Chemie der Fette

für Chemiker, Mediziner und Industrielle

von

F. Ulzer und J. Klimont

Mit 9 Textabbildungen



Berlin
Verlag von Julius Springer
1906



Allgemeine und physiologische

Chemie der Fette

für Chemiker, Mediziner und Industrielle

von

F. Ulzer und J. Klimont

Mit 9 Textabbildungen



Berlin
Verlag von Julius Springer
1906

Druck von Oscar Brandstetter in Leipzig

Vorwort.

Da alle bisherigen Spezialwerke über Fette entweder nur den analytischen Teil oder deren Technologie vornehmlich berücksichtigen, hielten wir es für erforderlich, die gerade in der letzten Zeit so sehr fortgeschrittene Chemie der Fette in einem eigenen Werke eingehender zu behandeln. Selbstverständlich war dies nicht möglich, ohne auch die bisherigen Ergebnisse der physiologischen Chemie der Fette heranzuziehen. Um das nahezu unübersehbare, weil außerordentlich zerstreute Gebiet möglichst exakt zu bearbeiten, hielten wir es für unsere Pflicht, zu einzelnen Kapiteln hervorragende Fachmänner heranzuziehen. In liebenswürdiger Weise hat Herr Dr. Emil Abel, Privatdozent a. d. k. k. Technischen Hochschule in Wien, das Kapitel über die Triglyzeridverseifung bearbeitet; Herr Prof. Dr. S. Fokin (Charkow) hat an dem Kapitel über enzymatische Fettspaltung, Herr Dr. L. Lilienfeld an dem Kapitel über physiologische Chemie mitgearbeitet. Ebenso haben uns Herr Dr. Karl Zumpfe und Herr Dr. Alfred Eisenstein wertvolles Material für die historische Einleitung geliefert.

Herrn Dr. Knöpfelmacher, Privatdozent a. d. mediz. Fakultät in Wien, danken wir für die Durchsicht der Kapitel über physiologische Chemie, Herrn Direktor Prof. T. F. Hanausek für die Durchsicht der Terminologie in den Tabellen und für wertvolle Winke, desgleichen Herrn Direktor P. Pastrovich und Herrn Ingenieur E. Baderle.

Zu besonderem Danke fühlen wir uns Herrn Dr. Alfred Eisenstein für die mühevolle, sachliche Unterstützung verpflichtet, welche er uns gelegentlich der Revision der Korrekturbogen geleistet hat.

Wir erwarten von der Fachkritik, daß sie uns auf Mängel des Werkes aufmerksam machen wird, so daß wir Gelegenheit haben

werden, eine neue Auflage wesentlich zu vervollkommnen, hoffen aber auch von ihr, daß sie die Tatsache des neuartigen Versuches in Berücksichtigung ziehen wird.

Die vorliegende, ausführlichere Bearbeitung der allgemeinen und physiologischen Chemie der Fette kann füglich als 1. Band zu der im gleichen Verlage erschienenen „Analyse der Fette und Wachsarten“ angesehen werden, da sie die Grundlagen für letztere enthält. Dies ist der Grund, aus welchem wir im Texte entsprechende Hinweise aufgenommen haben.

Wien, im Februar 1906.

F. Ulzer. J. Klimont.

Inhaltsverzeichnis.

Berichtigung.

Seite 28, Fußnoten [1]) und [2]) lies Hoppe-Seyler, Phys. Ch. S. 627. statt Hammarsten, Phys. Ch. S. 627.

Einleitung.

Die Menschen begnügten sich nicht lange damit, die Nahrungsmittel, wie sie die Natur bot, zu genießen. Mit den ersten Regungen der Intelligenz bemühten sie sich, ihnen die Nährstoffe in konzentrierter Form zu entnehmen. Dies führte in einem wohl kleinen Zeitraume zu einem dreifachen Ergebnis, zur Gewinnung derjenigen drei Stoffe, welche im Pflanzensamen enthalten sind, um dem jungen Keime als Nahrung zu dienen: der Stärke, des Zuckersaftes (Traubensaftes), des Pflanzenöles. Der Vorgang, diese Stoffe den Pflanzen zu entziehen, war wahrscheinlich in allen drei Fällen ursprünglich der gleiche, nämlich der des Ausquetschens, wozu beim Öle schon in früher Zeit das Ausschmelzen über Wasser kam. Alle drei Produkte dienten in erster Linie als Nahrungsmittel, in zweiter zu religiösen Zwecken. Während aber Stärke und Zucker, sowie der daraus erzeugte Alkohol, erst nach Jahrtausenden noch andere wichtige Verwendungsgebiete fanden, wurde das Öl schon frühzeitig als Beleuchtungsmittel gebraucht. Bereits vor der Geburt Mosis benutzten die Ägypter Lampen, die mit Öl gespeist wurden (Exod. XXV, 31). In Palästina fanden die Juden die verheißene Ölfrucht, die einen bedeutenden Teil des Reichtums des Landes bildete. Im alten Testamente geschieht des Öles daher des öfteren Erwähnung. Der siebenarmige Leuchter, von dem in der heiligen Schrift die Rede ist, trug, wie auch seine Abbildung am Titusbogen in Rom andeutet, Lampen. Daß das zur Beleuchtung verwendete Material Olivenöl war, erhellt aus verschiedenen Stellen des Pentateuchs.

Auch in Europa kannte man den Ölbaum und das Öl schon in frühester Zeit.

Zwar haben die Griechen zur Zeit des trojanischen Krieges, wie aus den Gesängen Homers hervorgeht, zur Beleuchtung sich nur der hölzernen Fackeln bedient, denn des Öles als Beleuch-

tungsmaterial geschieht durch Homer nirgends Erwähnung, dagegen findet es als Salbungsmittel vielfache Verwendung.

Die Griechen waren nach Herodot die ersten in Europa, welche das Öl kannten und verwendeten; ihre Lehrmeister waren die Ägypter.

Der Ölbaum war im Altertum von allen Bäumen der am meisten geschätzte und nützlichste, so daß ihm bei vielen Völkern sogar eine Art Verehrung zuteil wurde. Doch waren den Griechen und Römern schon vor Beginn unserer Zeitrechnung auch andere ölgebende Pflanzen bekannt. Theophrastus (315 v. Chr.), Dioskorides (griechischer Arzt im 1. Jahrh. v. Chr.) und Plinius (23 bis 79 n. Chr.) beschreiben einen Baum, dessen Merkmale sich vollkommen mit denen der Rizinusstaude decken. In der Tat erreicht diese Pflanze im warmen Klima Ägyptens und anderer Länder eine beträchtliche Größe. Das aus ihrem Samen gewonnene Öl diente schon damals zur Beleuchtung und als Purgiermittel.

Ferner wurde schon in jener Zeit das in den Mandeln und Nüssen enthaltene Öl isoliert.

Diese verschiedenen Öle, die je nach ihrer Eignung auch als Speiseöle verwendet wurden und beim Opfer eine hervorragende Rolle spielten, hatten, immer in erster Linie das Olivenöl, bei den Alten auch die Aufgabe, wohlriechenden Pflanzen und Blättern die Riechstoffe zu entziehen. Die Parfümerzeugung war ein wichtiger Industriezweig vieler uns mit Namen bekannter Städte.

Von den tierischen Fetten wurde, wie Plinius berichtet, das Wollfett häufig in der Heilkunde als Salbe verwendet. Heute dient es als Lanolin demselben Zwecke.

Anfangs wurden die fetthaltigen Pflanzen und Tierteile wegen ihres Fettgehaltes ohne weitere Verarbeitung in Gebrauch genommen, dann ging man daran, dieses Fett zu isolieren, und ein weiterer Fortschritt war, aus den so gewonnenen Fetten neue Nahrungsmittel und neue Gebrauchsgegenstände herzustellen.

Hierher zählt auch die Verarbeitung der Milch zu Butter, denn zu jener Zeit war wohl der Begriff „Fett“, mangels jeglicher wissenschaftlicher Untersuchung, ein anderer als in unseren Tagen. Ihrer gedenken zuerst im 5. Jahrhundert v. Chr. Herodot und der griechische Arzt Hypokrates. Sie erzählen, daß die Skythen, ein Nomadenvolk am schwarzen Meere, durch starkes Schütteln von Pferdemilch aus dieser eine feste Substanz ausschieden. Das derart hergestellte Produkt führt bei Hypokrates schon den Namen *βούτυρον*. Dioskorides fügt hinzu, daß man die beste Butter aus der fettreichen Schaf- und Ziegenmilch durch so lange andauerndes Hin- und Herbewegen in einem Gefäße bereite, bis

sich das Fett abgeschieden habe. Die Butter mache die Gemüse schmackhaft und sei wie andere Fette brennbar. Der dabei entstehende Ruß sei ein geschätztes Heilmittel.

Die Römer, welche der Milch, dem Getränk der Barbaren, keinen Geschmack abgewinnen konnten und sie höchstens als Medizin oder zum Baden verwendeten (Neros Gattin führte auf ihren Reisen 500 Eselinnen zu diesem Zwecke mit sich), gaben doch der Butter und dem Käse ihr Recht. Sie benützten die Butter ebenso wie Öl für die Küche und die Lampe und als Salbmittel hauptsächlich bei Kindern.

Über die Seife haben wir durch Schriftsteller vorchristlicher Zeit keine nähere Nachricht. Denn der von Bibelübersetzern mit dem Worte „Seife“ wiedergegebene Ausdruck entspricht nach der Meinung der Sprachforscher einer alkalischen Lauge oder einem seifenartigen Pflanzensafte. Auch Dioskorides dürfte die Seife kaum gekannt haben, obwohl er weiß, daß sich Öl mit Natron „verbinden lasse“, und obwohl er in einer Abhandlung von einem Heilmittel spricht, das durch Zusammenreiben von Öl oder Fett mit Rebenasche erhalten werde. Erst Plinius liefert uns bestimmte Angaben. Er berichtet im 18. Buche seiner „Historia naturalis“, daß in Germanien und Gallien aus Buchenasche und Ziegenfett Seife bereitet werde, die hauptsächlich als haarverschönerndes Mittel diene. Er macht sogar schon einen Unterschied zwischen harter und weicher Seife, so daß man annehmen kann, daß bereits damals Kali- und Natronseifen verfertigt wurden.

Der berühmte Arzt Galenus (2. Jahrh. n. Chr.) erzählt, daß Seife aus Rinder-, Ziegen- oder Hammelfett und einer Abkochung aus Asche und Kalk hergestellt werde. Die deutsche Seife wäre der gallischen vorzuziehen, denn sie sei reiner und fetter. Daraus ersehen wir, daß man schon damals das Alkalikarbonat zum Zwecke der Seifenbereitung in Ätzalkali verwandelte und kaustisch machte, und daß die gallische Seife aus der Asche von Seepflanzen, also mit Hilfe von Soda verfertigt wurde, die deutsche dagegen aus der Asche von Landpflanzen, also mit Pottasche hergestellt, eine Schmierseife darstellte, welche den Eindruck eines größeren Fettgehaltes hervorrief. Nach Galenus ist die Seife als Heilmittel durch seine Eigenschaft, die Haut zu erweichen, verwendbar. Ferner beseitige sie allen Schmutz von Körper und Kleidern. Die römischen Damen suchten mit der Seife ihr Haar blond zu färben.

Auch das Bleipflaster war schon den Alten bekannt. Dioskorides gibt an, daß Bleioxyd, mit Öl gekocht, zur Herstellung fetter Pflaster diene. Ebenso schreibt Plinius im XXXV. Buche Kap. 59: „Molybdaena cocta cum oleo, jocineris colorem trahit. —

1*

Usus in liparas, ad lenienda refrigerandaque ulcera, emplastrisque, quae non aligantur.“

Wer der erste Erfinder des Bleipflasters gewesen ist, läßt sich nicht mit Sicherheit feststellen. Die Ägypter sollen schon viel früher bleiweißhaltige Pflaster gekannt haben. König Attalus III., der letzte König von Pergamo (gest. 133 v. Chr.), wird von einer Seite, der Arzt Menekrates, der im 1. Jahrhunderte zu Rom lebte, von einer anderen als der Erfinder des Bleipflasters genannt.

So sehen wir, daß die Fette und Öle in ihrer vielfachen und so verschiedenartigen Verwendbarkeit schon in frühester Zeit Besitztum der Kulturvölker geworden waren. Doch die weitere Entwicklung und Ausgestaltung dieser Industriezweige, soweit man in diesem Falle von Industrie sprechen darf, ging äußerst langsam vor sich.

Wir, die wir den großartigen Aufschwung mit erlebt haben, den die chemische Industrie von dem Momente an genommen hat, indem sie mit der wissenschaftlichen Forschung Hand in Hand ging, werden uns über diesen Stillstand nicht wundern, wenn wir bedenken, daß man noch lange über die Zusammensetzung der Fette, Öle und Seifen im unklaren war und selbst dann, als man sich anderthalb Jahrtausende nach Beginn unserer Zeitrechnung näher mit den Eigenschaften dieser Körper beschäftigte, vielfach falsche Bahnen ging.

Die große Rolle, welche diese Produkte in der Heilkunde spielten — selbst die Seife war ja lange Zeit mehr Heilmittel als Reinigungsmittel — brachte es mit sich, daß die Iatrochemiker, welche von 1525—1650 die Träger der medizinischen und gleichzeitig der chemischen Wissenschaft waren, sich auch der Erforschung der Fette zuwandten. Die Beobachtung, daß die Fette durch Alkalien und Metalloxyde verändert werden, brachte Tachemus aus Herford in Westfalen, den letzten bedeutenden Iatrochemiker, hart an der Erkenntnis der Fettsäuren vorbei zu der immerhin richtigen Annahme, daß Öle und Fette eine „verborgene“ Säure enthalten.

Die Vertreter der Phlogistontheorie (1650—1775), besonders Stahl, traten dieser Ansicht entgegen. Nach ihnen besteht das Öl aus Luft, Wasser und Erde.

War so die Fettchemie um ihren ersten Erfolg gebracht, so verdanken wir doch auch diesem Zeitalter vielfache wissenschaftliche Untersuchungen von Pflanzenölen und tierischen Fetten, die zwar für die Aufklärung der Zusammensetzung und des chemischen Verhaltens der Fette keinen Fortschritt bedeuteten, aber

uns von zahlreichen, bis dahin wenig bekannten Körpern dieser Klasse Kenntnis gaben. So schrieb 1665 R. Moray über einen Walfischfang und den dabei gewonnenen Walrat, Homberg 1687 über die Gewinnung eines Öles aus Kakaobohnen, H. Semery 1708 über seine Untersuchungen des Bienenwachses.

Von größerer Bedeutung sind die Versuche, welche Geoffroy im Jahre 1707 über die wichtigsten Pflanzenöle, ihre Löslichkeit in Weingeist und ihre Entzündung durch Salpetergeist anstellte. Er war der erste (1741), dem es klar wurde, daß dasjenige „Fett", das aus der Seife durch Säuren abgeschieden wird, insbesondere in Alkohol leichter löslich ist als das ursprüngliche. Die fetten Öle bestehen demnach nach seiner Auffassung aus einem öligen Körper, der ihre Unlöslichkeit in Wasser, und aus einem gummiartigen, der ihre Unlöslichkeit in Weingeist zur Folge hat.

Diese Ansichten erweiterte im Jahre 1745 Macquer in den Memoiren der Pariser Akademie, indem er anführt, daß eine Säure die Ursache der Löslichkeit in Weingeist sei, und daß diese Löslichkeit mit der Menge der freien Säure wachse. Fremy übertrug die Beobachtungen Geoffroys auf die Bleipflaster. Er fand, daß aus ihnen durch Säure eine Substanz frei wird, die besser in Weingeist löslich ist, als das Fett, aus welchem das Pflaster entstand, und daß diese Substanz sich leichter wieder mit Bleioxyd zu Pflaster verbinden läßt.

Schon im Jahre 1661 machte Boyle eine Entdeckung, welche nachher zu vielen Versuchen Anlaß gab, manche Hoffnungen erweckte und heute zu der untergeordneten Rolle einer Erkennungsreaktion herabgesunken ist: es ist dies die Eigenschaft der rauchenden Salpetersäure, Baum- und Mandelöl zu verdicken.

Geoffroy beschrieb 1719 ein Verfahren, die Dämpfe, welche bei der Auflösung von Metallen in Salpetersäure entstehen, durch Überschichtung der Säure mit Öl unschädlich zu machen. Wendet er Baumöl an, so wird dieses fest. Benützt er dagegen nicht fettes Öl, sondern destilliertes (ätherisches Öl), oder läßt er statt Salpetersäure eine andere Säure auf das Metall einwirken, so tritt diese merkwürdige Veränderung des Öles nicht ein.

Auch zu diesen Erscheinungen nimmt Macquer 1745 in seinem „Dictionaire de chimie" das Wort und erklärt sie auf seine Weise: je mehr Säure ein Fett enthalte, desto fester sei es.

Porner, der die erste Auflage dieses Buches ins Deutsche übersetzte, schließt sich dieser Ansicht mit der merkwürdigen Begründung an, daß Mandelöl durch Vereinigung mit Säure (natürlich Salpetersäure) fest werde.

Das gleiche Phänomen beschreibt Rouelle im Jahre 1747

in seiner Schrift über die Entzündung der Öle durch Säuren, Priestley im Jahre 1779 und J. Cloud im Jahre 1786.

Erst durch Poutet, einen Apotheker in Marseille, wurde man näher mit dieser Veränderung des Baumöles und anderer Öle bekannt. Er stellte fest, daß die salpetrige Säure, der stete Begleiter der roten, rauchenden Salpetersäure, die eigentliche Ursache des Festwerdens sei, und daß sich dabei ein Körper bilde, welchen er Elaïdin nannte. Er konstatierte ferner, daß verschiedene Öle verschieden lange Zeit zum Erstarren brauchen, und beschrieb auf Grund dieser Beobachtungen das noch heute übliche Prüfungsverfahren des Olivenöles auf seine Reinheit mittelst Salpetersäure bei Gegenwart von Quecksilber.

Während man so versuchte, dem inneren Wesen der Fette auf den Grund zu kommen, stammen aus demselben Zeitraume eine stattliche Anzahl von Untersuchungen, die sich mehr mit den äußeren Merkmalen der Fette und Öle beschäftigten. 1747 beschrieb Buchner eine Reihe fetter Öle. Um dieselbe Zeit stellte Karl de Roi und einige Jahre später Joh. Gottschalk Vallerius charakteristische Unterschiede zwischen Tier- und Pflanzenölen fest.

Großes Verdienst um die Wissenschaft erwarb sich 1761 Joh. Fr. Chartheuser durch seine umfassende Beschreibung des Wachses, des Talges, der Seife, der „brandichten" Öle und der tierischen Fette.

Der Graf v. Saluzzo (Saluces) untersuchte 1762—1765 das aus den Traubenkernen und Buchenkernen bereitete Öl, Rob. Watson 1773 das Öl des Arachissamens, Fr. Broussonet prüfte im Jahre 1764 tierische Salze und Öle.

Von größerem Werte ist der Vorschlag Monnets, die „brandichten" Öle durch Säuren zu reinigen (1769), und die Schilderung von dem Verderben der Öle und Fettigkeiten in der „Dissertatio de oleosis pinguibus rancidis Lips. 1776" von J. C. Gehler.

A. Gavellino Kaspari suchte einige fette Öle zu zerlegen. Der helmstädtische Lehrer, Bergrat Lorenz v. Crell, unterwarf im Jahre 1778 Fette der trockenen Destillation und untersuchte die dabei erhaltene Säure.

Der kaiserliche Hofrat, Oberapotheker und Lehrer der Chemie zu St. Petersburg, Tob. Loriz, glaubte, ein Verfahren gefunden zu haben, die Holz-, Öl-, Fett- und Ameisensäure zu verstärken.

Auf festerer Grundlage bewegen sich die Versuche Peter Henrys über die Wirkung der Metallkalke und Erden auf Öle und diejenigen von G. K. Berthollet aus dem Jahre 1780 über dieselben Stoffe.

Selbstentzündungen von Fett werden mehrfach beschrieben. Saladin beobachtete eine solche beim Kochen von Kräutern mit Fett, Schwedianer beim Anrühren von Leinöl mit braunem Umber. Isr. Humfries erzählt 1794 von einer Entzündung, die dadurch erfolgte, daß Leinöl in eine mit grober Baumwolle gefüllte Kiste gelaufen war.

Antoine François de Fourcroy (1755—1809), in Paris, der gemeinsam mit Vauquelin den tierischen Körper in gesundem und krankem Zustande von chemischen Gesichtspunkten aus studierte, entdeckte das Leichenwachs. Fourcroy stellte das Leichenwachs, die von Gren 1788 in den Gallensteinen aufgefundene fette Substanz und den Walrat zu einer besonderen Klasse zusammen, die er Adipocire (von adeps, Fett und cera, Wachs), Fettwachse, benannte.

Mit der chemischen Erforschung der Fette, Öle und Seifen wuchs auch ihre Bedeutung für die Industrie und die Zahl ihrer Verwendungsarten. Trommsdorff stellte durch Kochen von Öl mit Glätte und Geigenharz eine Art Vogelleim her, J. Wort erzeugte aus Harz, Öl, Bleiweiß, Spangrün und Sand oder Mennige einen widerstandsfähigen Schiffsanstrich.

Die Bereitung der festen Ölfirnisse, wie sie die englischen Künstler gebrauchten, zeigten nebst vielen anderen Alb. Guidotti, J. A. Weber, Ger. Wolff und J. S. Faber.

Bergmann, einer der vielseitigsten Naturforscher, den die Geschichte der Chemie kennt, führte den Gebrauch der alkoholischen Seifenlösung zur Untersuchung der Mineralwässer ein.

Trotz aller dieser Versuche und Arbeiten blieb die chemische Natur der Fette unbekannt. Und als der Schwede Scheele den heute unter dem Namen Glyzerin bekannten Körper isoliert hatte, kam ihm die Tragweite seiner Entdeckung für die Aufklärung der Konstitution der Fette nicht zum Bewußtsein. Scheele (geb. 1742, gest. 1786) schrieb im Jahre 1783 in einer Abhandlung „De materia saccharina peculiari oleorum expressorum et pinguedinum“, daß alle Öle und Fette — er hatte auch Butter und Schweinefett untersucht — eine süße Substanz enthalten, welche nicht Zucker sei. Er kochte das Fett mit Bleiglätte und Wasser und dampfte dann das von der Masse sich trennende Wasser bis zur Syrupdicke ein. Diesen Syrup nannte er „principium dulce oleorum — Ölsüß“. Dennoch war er bis zu seinem Tode der Meinung, die Öle bestünden aus Phlogiston, Kohlensäure und Wasser nämlich dem Verbrennungsprinzip und den Verbrennungsprodukten.

Und selbst Lavoisier, der Begründer der Sauerstoffchemie, welcher Wurtz zu dem Ausspruche veranlasste: Die Chemie ist

eine französische Wissenschaft und ihr Begründer Lavoisier, unsterblichen Angedenkens", übersah bei der Verbrennung von Baumöl dessen Sauerstoffgehalt und hielt demnach die Fette und Öle für Kohlenwasserstoffe.

Andere Chemiker wie Rahde 1735, Grüzmacher 1748 und Segner und Knape sprechen noch immer von der (freien) Säure im Fette, da sie bei der Destillation eine Säure erhalten. Crell nannte diese Säure Fettsäure und stellte Versuche mit ihr und ihren Salzen an. Von anderen wurde sie als Essigsäure bezeichnet.

Allgemein wurde noch angenommen, daß sich die Fette unverändert mit den Alkalien zu Seifen verbinden. Auch die Ansicht wird von manchem vertreten, daß das Fett beim Kochen mit Bleioxyd aus diesem oder aus der Luft Sauerstoff aufnehme.

Eine Folge dieses Wirrwarrs in den Anschauungen war der Mangel an Kenntnissen solcher Eigenschaften, die eine Einteilung der Fette in befriedigender Weise ermöglichten. Man mußte sich begnügen, die Fette nach ihrer Herkunft und ihrer Konsistenz auseinanderzuhalten und unterschied fette Öle, schmierig bleibende und trocknende, Pflanzenbutter, Tierbutter, Wachs, Talg, Tran, Schmalz usw.

Da trat endlich der Mann hervor, dessen geniale Arbeiten mit einem Schlage Klarheit in dieses Dunkel brachten und die Fettchemie auf den richtigen Weg führten.

Aus dem Jahre 1811 stammen die ersten Untersuchungen Chevreuls über die Konstitution der Fette und über die Seifenbildung. Er zerlegte das Schweinefett in zwei fette Körper, die sich durch ihren Schmelzpunkt unterschieden, und in ihren Eigenschaften dem ursprünglichen Fette ähnlich und wie dieses verseifbar waren. Auch die Seifen des Schweinefettes wurden von ihm untersucht und aus denselben eine „acide margarique" und eine „acide oleique" hergestellt.

Zu ähnlichen Resultaten gelangte er beim Olivenöl, Menschen-, Rinder-, Hammel-, Gänse-, Panther-, Jaguar-, Tigerfett u. a. m.

Chevreul erkannte, daß die Konsistenz dieser Fette von dem relativen Gehalte an fester und flüssiger Substanz abhänge und nannte die erstere Stearin (v. *στέαρ*, Talg), die letztere Elaïn (v. *ἔλαιον*, Öl).

Die im Walrat (Cetin) enthaltene Säure, die er anfangs als dem Walrat eigentümlich bezeichnete, konnte er im Jahre 1818 als Margarinsäure erklären.

Im Delphintran fand er die „Delphinsäure", entdeckte ferner die „Hircinsäure" und unterschied von den flüchtigen Säuren die Buttersäure, Kapron- und Kaprinsäure.

Im Jahre 1820 trennte er die Margarinsäure in zwei durch ihren Schmelzpunkt verschiedene Säuren, „acide margarique“ und „acide stearique“.

Er erklärte erst richtig den Vorgang der Fettextraktion und widerlegte die Ansicht der Fettbildung durch die Einwirkung von Salpetersäure auf Muskelfleisch.

Die glänzenden Ergebnisse seiner Forschungen faßte er in seinen „Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale (Paris 1823)“ zusammen.

Die epochale Bedeutung der Arbeiten Chevreuls für Wissenschaft und Industrie erwirkte ihm die Anerkennung und Bewunderung seiner Zeitgenossen; gewürdigt wird sie durch die Rede, mit der Jean Baptiste Dumas am 10. Dezember 1851 in der Festsitzung der Société d'encouragement à l'industrie nationale Chevreul feierte:

„Heute erkennt unser Rat Herrn M. E. Chevreul, dem Autor des „Traité des corps gras“, den Preis d'Argenteuil zu; Frankreich und Europa wird dieser jüngsten Entscheidung sicher vollständig zustimmen.

Wahrlich, nie hat die Macht der reinen Wissenschaft die Größe der Resultate, welche durch eine beharrliche Arbeit erhalten wurden, zu einer vollständigeren Klarheit geführt. Vor 28 Jahren hat M. E. Chevreul seine berühmte Abhandlung Traité des corps gras“ veröffentlicht. Die bis dahin gänzlich unbekannte Natur der Öle und Fette wurde durch dieselbe mit einem Schlage und in einer Weise aufgeklärt, daß die Jahre bisher nichts an dieser Aufklärung zu ändern vermochten.

Die Fette können als „Salze“ angesprochen werden, deren Basen und Säuren verschieden sind. Insbesondere die Säuren sind für sie charakteristisch. Aus ihnen besteht die Hauptmenge der Fette, denn sie machen beinahe immer wenigstens neun Zehntel ihres Gewichtes aus.

Diese Säuren sind manchmal fest wie das Wachs, manchmal flüssig wie Öl, manchmal auch flüchtig. Sie können aus den natürlichen Fetten durch Basen, welche sich mit ihnen verbinden, wie beispielsweise Kalk, abgetrennt werden; auch Säuren, wie die Schwefelsäure zum Beispiele, setzen sie in Freiheit und durch Destillation können sie gleichfalls erhalten werden.

Endlich bilden sie mit Natron und Kali wasserlösliche Seifen.

Es wird Ihnen begreiflich erscheinen, wie viele Industrien durch die wissenschaftlichen und exakten Arbeiten Chevreuls entstanden sind und wieviele in neue Bahnen geleitet wurden.

Durch dieselben hat sich die Fabrikation der Stearinkerzen

herausgebildet, welche mit einem Schlage die alten Wachskerzen verdrängt haben und ihrerseits ein Gebrauchsartikel geworden sind. Durch sie ist die Ölsäure in die Wollweberei eingeführt worden, eine Verwendung derselben, die heute ganz allgemein ist. Durch sie endlich gelang es, jene unerwarteten Nachahmungen der natürlichen Fruchtessenzen herzustellen, mit Hilfe der flüchtigen Säuren, welche Chevreul in den Fetten aufgefunden hat. In Äther verwandelt, liefern diese flüchtigen Säuren wohlriechende Essenzen, welche zuweilen identisch mit jenen von der Natur hervorgebrachten und berufen sind, die Grundlage für neue Handelsartikel zu werden, deren Tragweite noch niemand vorhersehen kann.

Der „Traité des corps gras“ ist das Handbuch des Seifensieders geworden, dem direkt alle Verbesserungen, welche diese Industrie seit 20 Jahren eingeführt hat, entspringen. Durch sie hat die Landwirtschaft gelernt, die Prozeduren der Butterfabrikation zu verstehen und die Butter in größerer Ausbeute und mit gutem Geschmack zu erzeugen. Jede Seite des „Traité des corps gras“ bildet die Quelle eines neuen Industriezweiges.

Die Angaben sind so genau, daß sie, von Chevreul nur mit einigen Grammen Substanz ermittelt, auf Tausende von Kilogrammen übertragen, den Fabrikanten in Erstaunen versetzen und ihm Achtung einflößen.

Herr Chevreul! Eine sehr große Anzahl von Industrien verdankt Ihnen das Leben und viele unter ihnen verdanken Ihnen die Theorie, von der sie geleitet werden.

Alle Prozesse, welche die Fette betreffen, haben Sie aufgeklärt, der Finsternis ist das Licht gefolgt. Sie haben die Stearinkerzenindustrie geschaffen; Ihre Schüler und Nachfolger haben derselben seit kurzem, indem sie sich auf Ihre eigenen Arbeiten stützten, die Kerzenfabrikation aus Fettsäuren verbessert und die Verwendung der Ölsäure in der Tuchfabrikation und die Verwendung der flüssigen Fettsäuren bei der Erzeugung der künstlichen Fruchtessenzen ermöglicht.

Hunderte von Millionen beträgt der Wert der Produkte, deren Herstellungsweise Sie erschlossen haben; Frankreich, England, Rußland, Spanien — die ganze Welt wirft sich auf ihre Erzeugung und findet in ihnen Quellen des Genusses, des Behagens und der Nützlichkeit.

Der Rat hat gedacht, daß die noch in frischer Erinnerung stehenden Anregungen, welche Ihre Arbeiten so vielfach gebracht haben, die Verleihung des Preises d'Argenteuil vollauf rechtfertigen, er hat auch gedacht, daß diese Anregungen Gemeingut

werden müssen, und daß sie der Hilfe ihres geistigen Urhebers nicht entraten können.

Herr Chevreul! Der Rat und die Gesellschaft fühlen sich geehrt, Ihnen den Preis zuerkannt zu haben. Die wissenschaftliche Welt Europas widmet den erhabenen Arbeiten, welche jedem Chemiker als Vorbild dienen sollen, ihre vollste Anerkennung". —

Die Arbeiten Chevreuls hatten der weiteren Forschung alle Tore geöffnet, die systematisch gepflegte Analyse der Säuren aus pflanzlichen und tierischen Fetten führten sie in weite, fruchtbare Gebiete. Kolbe hatte die Essigsäure als Methylkarbonsäure erkannt und Berzelius ihre atomistische Zusammensetzung dargelegt. Erlenmeier entdeckte die Isobuttersäure, Heintz und Berthollet setzten die Untersuchungen Chevreuls über die Margarinsäure fort und erklärten sie als ein Gemisch von Palmitinsäure und Stearinsäure.

Um die Auffindung der Valeriansäure und der Säuren mit größerem Kohlenstoffgehalt haben sich besonders Lieben und Rossi, sowie Krafft verdient gemacht.

Berthelot, Luca und Wurtz studierten das Glyzerin und kennzeichneten es als dreiwertigen Alkohol.

Die Namen Liebig, Varrentrapp, Rochleder, Bromeis, Fehling, Redtenbacher und viele andere sind mit der völligen Erkenntnis der chemischen Natur der Fettsubstanzen eng verknüpft.

Nachdem die Fette endgültig als neutrale Glyzerinester erkannt worden waren, gelang es, Trennungsmethoden der Fettsäuren voneinander aufzufinden, den Wert der sogenannten quantitativen Reaktionen für die Fettanalyse zu erkennen (Benedikt) und die Chemie, sowie die Industrie der Fette auf die heutige Höhe zu bringen.

Fette sind die durch physiologische Prozesse im Tier- und Pflanzenorganismus abgeschiedenen Substanzen, welche hauptsächlich aus Estern der Fettsäuren mit Alkoholen bestehen. Akzessorisch beigemengt enthalten die Fette noch anders geartete Edukte und Produkte des Organismus, ferner Abbau- und Umwandlungsprodukte ihrer Bestandteile.

Durch die Art ihrer Zusammensetzung lassen sich die Fette in eigentliche Fette und in Wachse einteilen.

Die eigentlichen Fette sind Ester des Glyzerins und meist nach der Formel

$$\begin{array}{l} C_n\,H_{(2n+1)-\mu}\,COO.H_2C \\ \phantom{C_n\,H_{(2n+1)-\mu}\,COO.H_2}| \\ C_p\,H_{(2p+1)-\nu}\,COO.HC \\ \phantom{C_n\,H_{(2n+1)-\mu}\,COO.H_2}| \\ C_r\,H_{(2r+1)-\xi}\,COO.H_2C \end{array}$$

zusammengesetzt. In dieser Formel kann $n = p = r$ oder verschieden und $\mu = \nu = \xi$ oder verschieden sein. μ, ν, ξ sind kleine, gerade Zahlen.

Die Wachse besitzen zumeist folgenden Bau:

$$C_n\,H_{(2n+1)-\mu}\,COO.H_2C.C_k\,H_{(2k+1)-x}$$

Der charakteristische Alkohol ist gesättigt oder ungesättigt, aliphatisch oder cyclisch, aber einwertig. x kann eine kleine gerade oder ungerade Zahl bedeuten.

Flüssige Fette heißen gewöhnlich auch Öle; flüssige Fette und Wachse, soferne sie in Seetieren vorkommen, auch Trane.

Diesen Tatsachen entsprechend ergibt sich für eine Monographie, wie die vorliegende, folgende naturgemäße Einteilung:

I. Physiologie und physiologische Chemie der Fette.

II. Chemie ihrer primären Bestandteile
   1. der Fettsäuren,
   2. der Alkohole.

III. Chemie der Ester, d. i. der Fettelemente und der Wachselemente.

IV. Chemie der Estergemenge (Fette und Wachse) und ihrer Umwandlungsprodukte.

Physiologie und physiologische Chemie der Fette.

Die Fette im Tierkörper.

Vorkommen der Fette.

Die Fette finden sich hauptsächlich im sogenannten Fettgewebe des Tierkörpers vor. Das Fettgewebe ist über den ganzen tierischen Organismus verbreitet; in grösserer Ansammlung ist es im intermuskulären und subkutanen Bindegewebe, im Mesenterium und im Knochenmark vertreten. Aber auch außerhalb des Fettgewebes können die Fette in fast allen Zellen des Tierkörpers abgelagert werden. Außerdem pflegt es in pathologischen Fällen vorzukommen, daß die Organe mit feinen Fetttröpfchen erfüllt werden. Außer in den Geweben bzw. Zellen finden sich Fette in den tierischen Sekreten vor; insbesondere in der Milch sind sie in relativ großer Menge enthalten.

Klassifikation der Tierfette und Tierwachse.

Bevor auf die Lehre von der Verteilung und Beschaffenheit der Fette in den einzelnen Geweben und Sekreten des tierischen Organismus des näheren eingegangen wird, soll im nachstehenden kurz dargelegt werden, in welchen chemischen Grundformen die Fette im Tierkörper vertreten sind.

Es sind dies:

1. freie Fettsäuren,
2. Glyzerinester der Fettsäuren,
3. Cholesterinester bzw. Isocholesterinester der Fettsäuren,
4. Cetylester der Fettsäuren,
5. hochmolekulare, chemische Verbindungen, in denen an den Fettsäuren bzw. ihren Estern noch andere Atomkomplexe hängen.

Zu den Körpergruppen 1. und 2., die näher erforscht und später eingehender beschrieben sind, ist an dieser Stelle nichts weiter zu bemerken.

Die Fettsäureester der Cholesterine (einwertige Alkohole von der Zusammensetzung $C_{27}H_{46}O + H_2O$, deren Konstitution noch unerforscht ist) entsprechen in ihren Eigenschaften' den Fetten, und sind wie diese, wenn auch nicht so leicht, durch anhaltendes Kochen mit alkoholischer Kalilauge verseifbar. Besser zu ihrer Verseifung eignen sich die Alkoholate der Alkalimetalle (Kossel und Krüger). Die Fettsäureester der Cholesterine unterscheiden sich von denen des Glyzerins dadurch, daß sie gegen die Einwirkung von Mikroorganismen bedeutend widerstandsfähiger sind als letztere, — eine Eigenschaft, die sie in hohem Maße zum Hautschutze geeignet macht. Tatsächlich kommen sie auch dementsprechend besonders in den Hautgebilden der Tiere vor. Ein spezieller Fundort für diese Körper ist das Wollfett,[1]) aus dem sie auch in größeren Mengen gewonnen, und unter dem Namen „Lanolin" in den Handel gebracht werden. Ferner unterscheiden sich die Fettsäureester der Cholesterine von den Fettsäureestern des Glyzerins dadurch, daß sie im Gegensatze zu den letzteren fähig sind, eine große Menge Wasser beim Anrühren mit demselben mechanisch zu binden und damit eine gleichmäßige, salbenartige Masse zu geben. Da es mehrere Cholesterine gibt, so sind im Tierkörper auch Fettsäureester mehrerer Cholesterine vertreten. Das Lanolin zum Beispiel besteht im wesentlichen aus einem Gemische von Fettsäureestern eines linksdrehenden Cholesterins vom Schmelzpunkte 145° C. und von Fettsäureestern des rechtsdrehenden Isocholesterins[2]) vom Schmelzpunkte 138° C. Zum Nachweise des Cholesterins werden die entsprechenden Organe mit Äther extrahiert, der Äther verjagt, der Rückstand verseift, und zum Schlusse nach dem Erkalten mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterläßt die Cholesterine in gut ausgebildeten, mikroskopisch leicht zu erkennenden Kristallen, welche sich auch mikrochemisch identifizieren lassen, wenn man zu ihnen unter dem Deckglase einen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und ganz wenig Jodlösung zufließen läßt. Sie färben sich dann von den Kanten her violett, blau, grün und schließlich rot. Eine empfindliche Cholesterin-Reaktion ist ferner diejenige von Lie-

[1]) Hartmann, Über den Fettschweiß der Schafwolle, Göttingen 1868. Liebreich, Über Cholesterinfette und das Lanolin (Berl. klin. Wochenschrift 1885, S. 761; du Bois' Archiv 1890, S. 363 und Virchows Archiv 1890, S. 383).

[2]) Berichte der Deutsch. chem. Gesellschaft, Bd. V, S. 1075 und Bd. VI, S. 252.



bermann-Burchard,[1]) welche noch bei Verdünnungen von 1 : 20000 positiv ausfällt. Diese Reaktion beruht darauf, daß man eine geringe Menge des von Wasser vollständig befreiten Körpers in Essigsäureanhydrid auflöst und die Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Bei Gegenwart von Cholesterin erzielt man eine violette Färbung, welche sehr schnell in eine intensiv grüne übergeht.

Um sich davon zu überzeugen, ob freie Cholesterine oder Fettsäureester derselben, oder Gemische beider vorliegen, werden die betreffenden Materialien mit Acetessigsäureester, welcher ein sehr gutes Trennungsmittel für Cholesterinfettsäureester von freiem Cholesterin darstellt, behandelt. Die Cholesterine lösen sich glatt auf, während deren Fettsäureester zum größten Teile ungelöst zurückbleiben.[2])

Von den Fettsäurecetylestern kommt bloß das Cetin (Walrat) im Tierkörper, u. zw. im Schädel der Potwale, vor. Es ist im wesentlichen der Palmitinsäureester des Äthals (Cetylalkohols, $C_{16}H_{34}O$).

Zu den hochmolekularen Verbindungen des Tierkörpers, in denen an den Fettsäuren bzw. deren Estern noch andere Atomkomplexe hängen, gehören die Lezithine, Cerebroside und Protagone.

Die Lezithine bilden weiche, dem Wachse ähnliche Substanzen, welche sowohl ihrer Zusammensetzung als ihrem chemischen Charakter und ihren Eigenschaften nach in den nächsten Beziehungen zu den Fetten stehen. Sie sind ebenso wie die Fette in Wasser unlöslich, in Alkohol, Äther und den meisten anderen Fettsolvenzien löslich. Aus Alkohol kristallisieren sie in kleinen, zu Wärzchen vereinigten Blättchen.

Sie stellen ätherartige Verbindungen vor, und entstehen durch die Vereinigung des Cholins (Trimethyloxäthylammoniumhydroxyd) mit einer Glyzerinphosphorsäure, welche durch Fettsäureradikale substituiert ist.[3]) Nachdem es je nach den angetretenen Fettsäureradikalen verschieden substituierte Glyzerinphosphorsäuren gibt, so liegt die Möglichkeit diesbezüglich verschiedener Lezithine vor. Da jedoch in den Lezithinen des Tierkörpers vorwiegend die Distearyl-Glyzerinphosporsäure enthalten ist, so kommt

---

[1]) C. Liebermann (Berichte der Deutsch. chem. Gesellschaft, Bd. 18, S. 1803) und H. Burchard, Beiträge zur Kenntnis der Cholesterine, Inaug.-Diss., Rostock 1889.

[2]) Liebreich, l. c. in du Bois'Archiv 1890, S. 363.

[3]) Gobley (Journal de pharm. et de chim., Ser. III, 1846—1856). A. Strecker (Annalen der Chemie und Pharmazie, Bd. 148, S. 77).



für die Fettchemie des tierischen Organismus das Distearyl-Lezithin in erster Linie in Betracht.

Um das Lezithin in seine einzelnen Bestandteile zu trennen, wird dasselbe zweckmäßig mit Ätzbarytlösung verseift, wobei es unter Wasseraufnahme in Cholin, Glyzerinphosphorsäure und die Fettsäuren zerfällt.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß die Lezithine nicht nur als solche, sondern auch mit Eiweißstoffen gepaart als sogenannte Lezithalbumine im tierischen Organismus vorkommen.[1])

Zum Nachweise der Lezithine wird ihre Löslichkeit in Alkohol und Äther, und ihre Verseifbarkeit mit Ätzbaryt, wobei das in absolutem Alkohol lösliche, mit alkoholischer Platinchloridlösung ein charakteristisches Platindoppelsalz gebende Cholin entsteht, benützt.

Das Protagon, welches zum ersten Male von Liebreich[2]) aus dem Gehirn dargestellt wurde, ist Gegenstand eingehender Untersuchungen von Blankenhorn und Gamgee,[3]) Baumstark,[4]) Kossel und Freytag,[5]) Ruppel[6]) u. a. gewesen. Diese Untersuchungen haben vor allen Dingen zutage gefördert, daß sich das Protagon ebenso wie die Lezithine durch Ätzbaryt verseifen läßt und dabei ebenfalls in Fettsäure, Glyzerinphosphorsäure und Cholin zerfällt. Daneben entstehen jedoch im Gegensatze zum Lezithin noch andere Körper, die sogenannten Cerebroside, welche ebenfalls das Interesse des Fettchemikers beanspruchen. Das Protagon ist ein in Nadeln kristallisierender, in warmem Alkohol leicht, in kaltem Äther kaum löslicher Körper, welcher getrocknet entweder ein lockeres, weißes Pulver, oder eine dem Stearin ähnliche, wachsartige Masse darstellt. Das Protagon ist wenig beständig und zerfällt schon beim Erhitzen seiner alkoholischen Lösung auf 48° C., oder beim Sieden seiner ätherischen Lösung in seine oben genannten Komponenten.

Die Cerebroside erhält man als zirka die Hälfte des Protagons beim Behandeln desselben mit einer heißen, methylalkoholischen Lösung von Ätzbaryt auf dem Wasserbade.[7]) Es entsteht hierbei

---

[1]) Liebermann, Neuere Untersuchungen des Albumins (Pflügers Archiv, Bd. 54, S. 573—585).

[2]) Liebreich, Über die chem. Beschaffenheit der Gehirnsubstanz (Annalen der Chemie und Pharmazie, Bd. 134, S. 29).

[3]) A. Gamgee und E. Blankenhorn, Über Protagone (Zeitschrift für physiolog. Chemie, Bd. III, S. 260).

[4]) F. Baumstark (Zeitschrift für physiolog. Chemie, Bd. IX, S. 145).

[5]) Kossel und Freytag (Zeitschrift f. physiol. Chem., Bd. XVII, S. 431).

[6]) Ruppel, Zur Kenntnis des Protagons (Zeitschrift für Biologie, N. F., Bd. XIII, S. 86).

[7]) Kossel und Freytag, l. c.



ein voluminöser Niederschlag, welcher aus den Cerebrosiden des Protagonmoleküles besteht. Er wird in wässeriger Suspension durch Kohlensäure vom Baryt befreit, und durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt und besteht aus drei, durch fraktionierte Kristallisation zu trennenden Cerebrosiden: Cerebrin, Homocerebrin und Encephalin.[1])

Behandelt man die verschiedenen Cerebroside mit heißer, verdünnter Schwefelsäure, so zerfallen sie einerseits in Galaktose,[2]) andererseits in Cetylid, einen fettähnlichen Körper, welcher in der Kalischmelze neben Methan und Wasserstoff Palmitinsäure liefert.

Das Cerebrin und das Homocerebrin geben bei der Oxydation mit Salpetersäure Stearinsäure.[3])

Die Cerebroside kommen nicht nur in den Atomkomplexen der Protagone, sondern auch in freiem Zustande im Tierkörper vor [z. B. in der Milz,[4]) in den roten Blutkörperchen, in den weißen Blutkörperchen[5]) und in den Spermatozoën.[6])]

Das Fettgewebe.

Rein histologisch wurde und wird das Fettgewebe vielfach als ein durch Veränderung seiner zelligen Elemente modifiziertes Bindegewebe angesehen. Diese Veränderung vollzieht sich in erster Linie durch das Auftreten von kleineren oder größeren Fettkörperchen im Protoplasma der Bindegewebszellen.

Anfänglich erleidet hierdurch die Form der Zelle keine Veränderung. Im Laufe der Zeit drängt jedoch der sich allmählich vergrößernde Fetttropfen das Protoplasma und den Zellkern immer mehr zurück, so daß schließlich das Cytoplasma zu einem kleinen Reste zusammenschrumpft und der Kern sich derartig abplattet, daß er oft nur schwer zu erkennen ist.

Es muß bemerkt werden, daß diese Anschauung, welcher zufolge das Fettgewebe modifiziertes Bindegewebe ist, vielfach

[1]) Parcus, Über einige neue Gehirnstoffe, Inaug.-Diss., Leipzig 1881, und Kossel, l. c.

[2]) Liebreich (Virchows Archiv, Bd. 39, S. 183). E. Geoghe-Gan, Über die Konstitution des Cerebrins (Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. III, S. 332). I. L. W. Thudichum (Journ. f. prakt. Chemie, N. F., Bd. XXV, S. 23). H. Thierfelder, Über die Identität des Gehirnzuckers mit Galaktose (Zeitschrift für physiol. Chemie, Bd. XIV, S. 209).

[3]) Kossel und Freytag, l. c.

[4]) Hoppe-Seyler, Mediz.-chemische Untersuchungen, S. 495.

[5]) L. Lilienfeld, Zur Chemie der Leukocyten (Zeitschrift für physiol. Chemie, Bd. 18, S. 476).

[6]) Kossel und Freytag, l. c.

bestritten worden ist. Insbesondere haben Toldt[1]) und Löwe[2]) diese Theorie bekämpft, während Flemming[3]) auf Grund seiner Untersuchungen für dieselbe eintritt. Virchow[4]) hat die Entwicklung der Fette im Knochenmarke aus den Zellen des Schleimgewebes eingehend beschrieben und es scheint auch vieles dafür zu sprechen, daß im allgemeinen die Fettzellen als Zellen des Schleimgewebes überall, wo sie sich finden, aufzufassen sind.

Die Fetttropfen in den Zellen des Fettgewebes bestehen zumeist aus Palmitin, Stearin und Oleïn oder gemischten Glyzeriden der Stearin-, Palmitin- und Ölsäure. Daneben kommen immer Lezithin, Cholesterin, geringe Mengen freier Fettsäuren, sowie Fettfarbstoffe vor. Dahingegen treten die Glyzeride der sogenannten niederen Fettsäuren (insbesondere der Kapron- und Valeriansäure) in den Zellen des Fettgewebes nur bei einzelnen Tieren, und auch dann stets nur in geringen Mengen neben obigen Fettkörpern auf. Auch die Zusammensetzung der Lipome[5]) stimmt qualitativ mit derjenigen des Fettgewebes überein. Die quantitativen Verhältnisse der drei Hauptfette wechseln bei verschiedenen Tieren in erheblichem Maße, bei derselben Tierspezies je nach der Lagerung innerhalb nicht zu weiter Grenzen. Daraus geht hervor, daß die Schmelzpunkte der verschiedenen Fette je nach ihrer Abstammung auch verschieden sind. Je reicher das betreffende Fett an Oleïn ist, desto niedriger wird sein Schmelzpunkt sein. So liegt der mittlere Schmelzpunkt des menschlichen Fettes bei 25° C., derjenige des Hammeltalges bei 50° C. und derjenige des Pferdetalges sogar erst bei 65° C.[6])

Die Erstarrungspunkte verschiedener Fette sind, wie nachstehende Zusammenstellung zeigt, sehr verschieden:

Dorschlebertran	0°—10° C. (Salkowsky).
Rinderklauenöl	0°—1,5° C. (Schädler).
Pferdefett, je nach dem Körperteil	20°—30° C. (Amthor u. Zink).
Schweineschmalz	27,1°—29,9° C. (Goske).
Rindertalg	27°—35° C. (Rüdorff).
Kuhbutter	19°—20° C. (Wimmel).

---

[1]) Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften, Bd. 52, S. 445.
[2]) Archiv für Anatomie und Physiologie. 1878, S. 108.
[3]) Flemming (Zentralblatt f. med. Wissenschaft, 1870, Nr. 31; Archiv f. mikr. Anatomie, 1870, Nr. 32; Archiv für anatomische und physiologische Chemie, Abteilung 1879, S. 401).
[4]) Archiv f. path. Anatomie, Bd. 16, S. 15.
[5]) O. Schulz und G. Schwalbach (Pflügers Archiv, Bd. 55, S. 231).
[6]) Neumeister, Lehrbuch der physiol. Chemie, S. 449.

Bei dem Menschen und bei den Tieren zeigt aber auch das Fett von verschiedenen Körperstellen ziemlich verschiedene Zusammensetzung und verschiedene Schmelz- und Erstarrungspunkte.[1])

Henriques und Hansen[2]) haben Fette von Hunden, Pferden, Ochsen, Schweinen, Schafen, Gänsen, Kamelen, Seehunden und Delphinen untersucht und gefunden, daß die chemische Zusammensetzung des Fettes sich von der Haut aus gegen das Körperinnere zu ändert; dicht unter der Haut befindet sich das am leichtesten, gegen die Mitte des Körpers zu das am schwersten schmelzbare Fett, dazwischen liegen alle Übergänge.

Die Ursache dieses Unterschiedes in der Zusammensetzung des Fettgewebes kann in den Unterschieden der Temperatur des Gewebes gesucht werden. Die Fette mit niedrigem Schmelzpunkte finden sich dort, wo die Körpertemperatur am niedrigsten ist, und umgekehrt.

Bei einem Delphine wurde das Fett eines Muttertieres und dasjenige eines Fötus untersucht. Das Fett des Fötus hatte einen höheren Schmelzpunkt als dasjenige des Muttertieres.

Bei den meisten Tieren ist die Jodzahl des Körperfettes um so niedriger, je weiter die Stelle, welcher das Fett entnommen wurde, von der Körperoberfläche entfernt ist. Das Fett wird gegen das Körperinnere zu oleïnärmer, und der Schmelzpunkt steigt.

In manchen Fällen, wie beispielsweise bei Delphinen und wahrscheinlich auch bei verschiedenen anderen Seetieren, deren Fette reich an Glyzeriden flüchtiger Fettsäuren sind, steigt jedoch, wie Henriques und Hansen konstatiert haben, die Jodzahl des Fettes gegen das Körperinnere zu. Mit diesem Steigen der Jodzahl geht ein Fallen der Reichert-Meißlschen Zahl Hand in Hand. Der Schmelz- und Erstarrungspunkt des Fettes steigt jedoch auch hier gegen das Körperinnere zu, weil der Schmelz- und der Erstarrungspunkt des Trioleïns ein höherer ist, als die Schmelz- und Erstarrungspunkte der Glyzeride der niedrigen Fettsäuren.

Die physikalischen Eigenschaften und die Zusammensetzung des menschlichen und tierischen Fettes sind aber auch in bedeutendem Maße abhängig von der Ernährung und Lebensweise, dem Alter des Individuums, dem Gesundheitszustande desselben,

[1]) Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten: Über die Zusammensetzung des Talges und des Schweinefettes von verschiedenen Körperteilen.

[2]) Oversight over Videnskabernes Selskabs Forhandlinger 1900, 3, 225; Chem. Ztg. Rep. 1900, 20.

dem Klima, in welchem es lebt. Über den Einfluß des Klimas lassen die Versuche von Henriques und Hansen einen Schluß zu. Die Genannten haben bei ihren Versuchen mit Schweinen, welche bei verschiedenen Temperaturen, aber im übrigen gleich gehalten und gefüttert wurden, konstatiert, daß bei den bei niedriger Temperatur gehaltenen Tieren das äußere Hautfett einen nicht unbeträchtlich niedrigeren Schmelzpunkt und eine höhere Jodzahl aufweist, als bei den bei höherer Temperatur gehaltenen Tieren. Über die Jodzahl der Fette Erwachsener und Kinder wurden von Mitchell, Knoepfelmacher, Jäckle u. a. eingehende Untersuchungen vorgenommen.

Jäckle gibt für Unterhaut und Lipomfette von Erwachsenen und für Kinderfette folgende Grenzwerte in den Jodzahlen an:

	Unterhautfette	Lipomfette	Säuglingsfette
Jodzahl	62,5—73,3	58,9—76,6	47,3—58,1.

Außer dem, der angeführten Jodzahl nach geringeren Gehalte an Oleïn besitzen die Kinderfette in den ersten Lebensmonaten auch einen bedeutend höheren Gehalt an Glyzeriden flüchtiger Fettsäuren, wohl eine Folge der Ernährung mit Milch, deren Fett besonders reich an Glyzeriden solcher Fettsäuren ist.

Das Fett gemästeter Tiere besitzt nach den Untersuchungen von Munk einen niedrigeren Schmelzpunkt und enthält mehr Glyzeride flüssiger Fettsäuren als das Fett nicht gemästeter, und besonders magerer Tiere der gleichen Rasse und des gleichen Alters.

Bei der mikroskopischen Untersuchung der Fette findet man oft in Nadeln kristallisierte Fette in ihnen. Es sind dies Kristalle von nach dem Tode infolge Abkühlung ausgeschiedenem Palmitin und Stearin oder von festen, gemischten Triglyzeriden.

Das Fettgewebe ist infolge der Wasserarmut der Fette ein außerordentlich wasserarmes Gewebe. Je mehr Fett dasselbe enthält, um so geringer ist sein Wassergehalt. Daraus ergibt sich auch die Tatsache, daß der Wassergehalt des Tierkörpers von dem Ernährungszustande desselben abhängt. Der Körper der wohlgenährten Menschen und Tiere ist viel wasserärmer als derjenige der mangelhaft ernährten.[1])

Die oben erwähnten Pigmente des Fettgewebes, welche den Namen Lipochrome führen, stellen stickstofffreie Körper von vorwiegend gelber oder roter Farbe dar. Zu dieser Körpergruppe

[1]) Bischoff und Voit, Die Gesetze der Ernährung d. Fleischfressers, 1860, S. 211 und 214. Pfeiffer (Zeitschrift für Biologie, N. F., Bd. V, S. 370).

gehören auch die Pigmente des Eidotters,[1]) des Blutserums,[2]) der Fettkügelchen der Retina,[3]) der Corpora lutea,[4]) ferner das Tetronerythrin,[5]) ein Pigment, welches sich in der nächsten Umgebung der Augen vieler Vögel findet.

Zur Isolierung der Lipochrome werden die alkoholischen Fettlösungen mit wässeriger Lauge versetzt und bis zur vollständigen Verseifung der Fette gekocht.[6]) Nach Vertreibung des Alkohols werden die Alkaliseifen mit Hilfe von Chlorcalcium in unlösliche Kalkseifen übergeführt.[7]) Die erkaltete Reaktionsmischung wird mit Petroläther ausgeschüttelt, welcher, die Seife zurücklassend, die Lipochrome aufnimmt. Durch Verjagen des Petroläthers erhält man die Fettpigmente in reiner Form. In den seltenen Fällen, in denen der Petroläther die Lipochrome aus der Seifenmischung nicht aufnehmen will, muß man vor der Ausschüttlung die Seife durch Mineralsäure zersetzen. Auch in den Pflanzen findet man Lipochrome, z. B. in den gelben Rüben und Tomaten das sogenannte Karotin. Dasselbe ist kristallisierbar und hat nach Arnaud[8]) die Formel $C_{26} H_{38}$. Die Lipochrome, deren Konstitution nicht erforscht ist, sind gegen die Einflüsse von Licht und Luft unbeständig.

Die Muskeln.

Nach Knoll[9]) sind die Fette sowohl in dem intermuskulären Bindegewebe, als auch im Sarkoplasma enthalten. Sie erscheinen in den roten Muskelbündeln in größeren Mengen, als in den hellen, sarkoplasmaarmen, u. zw. in Form von Fetttröpfchen, welche durch Osmiumsäure teilweise schwarz gefärbt werden, während auf den Rest desselben die Osmiumsäure ohne Wirkung bleibt. Diese mit Osmiumsäure nicht reagierenden Fetttröpfchen sind nach Knoll aus Lezithin zusammengesetzt, welches selbstverständlich bei gegebenen Bedingungen sich in Fett verwandeln kann. Tatsächlich wurde festgestellt, daß die Muskelsubstanz

---

[1]) Holm und Städeler (Journal f. prakt. Chemie, 1867, S. 142). Maly (Monatshefte für Chemie, 1881, S. 351). Thudichum (Zentralblatt f. d. med. Wissenschaften, Bd. VII, S. 1).

[2]) Krukenberg, Zur Kenntnis der Serumfarbstoffe, Jenasche Gesellschaft f. Med. und Naturwissenschaft, 1885.

[3]) Kühne, Untersuchungen a. d. phys. Institut, Heidelberg 1878—1881.

[4]) Holm und Städeler, l. c.

[5]) Wurm (Zeitschrift für wissensch. Zoologie, Bd. 31, S. 535).

[6]) Kühne, l. c. Maly, l. c.

[7]) S. Bein (Berichte der Deutsch. chem. Gesellschaft, B. 23, S. 421).

[8]) Compt. rend. Bd. 102, S. 1119.

[9]) Sitzungsberichte der Wiener Akademie der Wissenschaften, 1889, S. 7.

viel, u. zw. 0,69 % Lezithin enthält.[1]) Die Muskeln enthalten ferner nach Dormayer[2]) zirka 0,23 % Cholesterin auf trockene Muskelsubstanz gerechnet. Schließlich enthält die Muskelsubstanz auch freie Fettsäuren und Seifen in kleinen Mengen.[3])

Der Fettgehalt der Muskeln nimmt in hungerndem Zustande ab, unter gewissen pathologischen Bedingungen nimmt er zu. So steigt er zum Beispiel bei der Phosphorvergiftung in außerordentlichem Maße, worauf noch im nachstehenden Teile näher zurückzukommen sein wird.

Die Knochen und die Knorpel.

Das Knorpelgewebe enthält nach v. Bibra[4]) 3—5 % Fett.

Der Fettgehalt der Knochen ist sehr verschieden. Beim Hunde z. B. beträgt er 1,25 — 26,8 %.[5]) Nach Volkmann[6]) beträgt der Fettgehalt der Menschenknochen im Mittel 15—16 %. Die Fette finden sich im Knochenmarke, welches aus Bindegewebe besteht, dessen Maschenräume Zellen verschiedener Art enthalten, und zwar weiße Blutkörperchen, rote Blutkörperchen und Fettzellen, welche gelb gefärbt sind. Prävalieren die Fettzellen, so liegt „gelbes Knochenmark“ vor. Überwiegen die Blutelemente, so entsteht das „rote Knochenmark“, in welchem sich bekanntlich für die Blutbildung wichtige Prozesse abspielen.

Das Nervensystem.

Die Fettsubstanz des Nervensystems, also der peripheren Nerven, des Gehirnes und des Rückenmarkes besteht sowohl aus freien Fetten, als auch u. zw. in überwiegendem Maße aus den sogenannten „Myelinsubstanzen“. Als solche bezeichnet man diejenigen Körper, die sich im Inhalte der Markscheide vorfinden. Es sind dies die in bezug auf ihre chemische Zusammensetzung besprochenen Lezithine, Cholesterine und Protagone. Die Bezeichnung Myelinsubstanz hat seinen Ursprung in dem eigentümlichen Verhalten des Lezithins und Protagons dem Wasser gegenüber. Bringt man diese Körper mit Wasser zusammen, so quellen sie

---

[1]) Diakonow (Zentralblatt für medizinische Wissenschaft, 1867, S. 674). Schipiloff und Danilewski (Zeitschrift f. phys. Chemie, Bd. V, S. 353).

[2]) Pflügers Archiv, S. 99.

[3]) Dormayer, l. c.

[4]) v. Bibra, Chemische Untersuchungen über Knochen und Zähne der Menschen und der Wirbeltiere, Schweinfurt 1844, S. 412.

[5]) M. Schrodt, Vergleichende Knochenuntersuchung, Inaug.-Dissertation, Jena 1876.

[6]) A. W. Volkmann (Berichte der sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften, math.-physik., 1873, S. 175).

darin auf und geben unter dem Mikroskope höchst charakteristische Fäden und Tropfen, die man Myelinformen nennt. Da die Marksubstanz des Nervensystems als Ganzes ebenfalls diese Eigenschaft zeigt, so wird sie in vielen Fällen dadurch identifiziert.

Ein Verfahren zur Trennung der im Gehirne, Rückenmarke usw. vorhandenen Substanzen verdanken wir Hoppe-Seyler.[1]) Dasselbe besteht in folgendem: Das von Blut, Fettgewebe usw. befreite Nerven- oder Gehirnmaterial wird zu einem Brei zerkleinert und zwei Tage lang mit 80°/$_0$igem Alkohol digeriert, filtriert und mit 80°/$_0$igem Weingeist gewaschen. Dieser erste alkoholische Extrakt besteht aus einigen Extraktivstoffen, Salzen, Milchsäure, Lezithinen und Cholesterinen. Die die Lezithine zersetzende Milchsäure wird mit Baryumkarbonat unschädlich gemacht, und nunmehr wird der alkoholische Auszug bei 50—60° C. auf sirupöse Konsistenz gebracht, und der Rückstand mit Äther gründlich extrahiert. Auch die mit Alkohol erschöpfte Nervenmasse wird durch mehrere Tage mit Hilfe von oft erneuertem Äther ausgezogen, und die so gewonnenen ätherischen Extrakte, welche die Hauptmenge der Lezithine und Cholesterine enthalten, werden mit den vorherigen ätherischen Auszügen vereinigt.

Der in Äther unlösliche Rückstand wird einige Stunden bei 45—48° C. mit 85°/$_0$igem Alkohol digeriert, filtriert und der Prozeß so lange wiederholt, als der Alkohol noch etwas aufnimmt. Diese Alkohollösung enthält in erster Linie Protagon und dessen Zersetzungsprodukte, ferner Lezithin, Cholesterin und unerforschte Körper.

Die Rückstände werden nun mit Alkohol ausgekocht, heiß filtriert, der Alkohol zum Sirup gebracht, der Sirup mit Äther erschöpft und der Ätherauszug mit den früher gewonnenen vereinigt.

Der mit Alkohol bei 45—48° C. erzielte Extrakt scheidet beim Abkühlen auf 0° C. das Protagon als weiße Substanz ab, diese wird auf dem Filter gesammelt, und das alkoholische Filtrat bis zur Sirupkonsistenz eingedunstet, mit Äther extrahiert und auch diese ätherische Lösung mit den früheren vereinigt. Die gesamten ätherischen Lösungen werden nun auf Lezithin, Cholesterin und die Fette in bekannter Weise verarbeitet.

Das Blut.

Die Blutflüssigkeit (Blutserum) enthält regelmäßig Fette, welche in Form von feinsten Tröpfchen darin emulgiert erscheinen. Diese lassen sich daraus leicht mit Äther extrahieren. Bei gut ernährten

[1]) Hoppe-Seyler, Handbuch der phys.-chem. Analyse.

Individuen beträgt das Fett bis und über 1% vom Gewichte des Blutes.[1]) Im Inanitionszustande sinkt der Fettgehalt der Blutflüssigkeit in beträchtlichem Maße.[2]) In manchen pathologischen Fällen (Diabetes, Alkoholismus, Erkrankungen des Knochenmarkes usw.) erhöht sich der Fettgehalt manchmal derart, daß das Serum des Blutes ganz trübe wird und wie Milch aussieht. Dieser Zustand wird Lipämie genannt.

Das normale Blutserum enthält ferner Lezithine, die Ölsäure- und Palmitinsäureester des Cholesterins und Seifen.[3]) Schließlich enthält das Blutserum eine zur Gruppe der Protagone gehörende Substanz, das „Jekorin".[4])

Von den zelligen Elementen des Blutes enthalten sowohl die roten wie auch die weißen Blutkörperchen Fette. Die roten Blutkörperchen enthalten auch Lezithine, Protagone und Cholesterine.[5]) Die weißen Blutkörperchen, deren chemische Zusammensetzung derjenigen der Lymphocyten entspricht, enthalten nach Lilienfeld[6]) im Durchschnitte zirka 4% Fett, zirka 7,5% Lezithin, zirka 4,4% Cholesterin und außerdem Protagon und freie Cerebroside.

Eine ähnliche Zusammensetzung inbezug auf die Fettsubstanzen haben auch die ganzen Lymphdrüsen, z. B. die Thymusdrüse. Die anderen zelligen Organe des tierischen Organismus, also Leber, Milz, Lunge usw. enthalten ebenfalls Fettsäuren, Fette, Cholesterine und deren Fettsäureester, sowie die oben beschriebenen Myelinsubstanzen.

Die Lymphe und der Chylus.

Die Lymphe hat je nach der Nahrungsaufnahme einen veränderlichen Fettgehalt. Da sich das im Chylus vorhandene, resorbierte Fett der Lymphe beimischt, erhöht sich der Fettgehalt der Lymphe nach Verabreichung einer an Fett reichen Nahrung in außerordentlichem Maße. Nach einer Analyse von Munk und

---

[1]) A. Röhrig, Zusammensetzung und Schicksale der Nährfette (Bericht der sächs. Akademie, Bd. 26, S. 1). O. Frank (du Bois' Archiv, 1894, S. 304).

[2]) A. Röhrig, l. c. L. Pfeiffer (Zeitschrift für Biologie, N. F., Bd. V. S. 368—369).

[3]) Hoppe-Seyler (Med.-chem. Untersuchungen, Heft I, 1866, S. 140; Heft IV, 1871, S. 552). W. Drosdorff (Zeitschrift f. phys. Chemie, Bd. I, S. 237). K. Hürthle (Zeitschrift für phys. Chemie, Bd. 21. S. 331).

[4]) Jakobsen (Zentralblatt für Physiologie, 1892, S. 368).

[5]) Hoppe-Seyler (Med.-chem. Untersuchungen. H. I, S. 140; H. III, S. 392). Manasse (Zeitschrift für phys. Chemie. Bd. XIV, S. 437). Hoppe-Seyler (Zeitschrift für phys. Chemie, Bd. XV, S. 181—183).

[6]) L. Lilienfeld (Zeitschrift für phys. Chemie, Bd. 18, S. 585).



Rosenstein,[1]) welche an der aus einer Fistel am Oberschenkel entnommenen, menschlichen Lymphe angestellt wurde, enthält die Lymphe 0,06—0,13 % ätherlöslicher, also in die Fettgruppe gehöriger Körper.

Die sonst bloß Opaleszenz zeigende Lymphe sieht nach Fettgenuß wie Milch aus, und enthält nunmehr bis 4,5 % Fett.

Der Chylus hat im nüchternen Zustande des Tieres genau dieselbe Zusammensetzung wie die Lymphe. Erst nach Aufnahme von Fettnahrung zeigt der Chylus das Aussehen einer milchigen Flüssigkeit.[2])

Die Haut, ihre Anhänge und Sekrete.

Die Haut verdankt ihren Gehalt an Fettsubstanzen ihren Sekreten. Das Sekret der Talgdrüsen, also der Hauttalg (Sebum) enthält die gewöhnlichen tierischen Fette, freie Fettsäuren, Cholesterine und Isocholesterine, sowie deren Fettsäureester. Nach Ruppel[3]) enthält die „Vernix caseosa“, also der Hauttalg der Neugeborenen 13 % in Äther löslicher Substanzen.

Die gegen äußere Einflüsse schützende Eigenschaft verdankt die menschliche und tierische Haut den gegen Mikroorganismen und Oxydation in höchstem Grade widerstandsfähigen Fettsäureestern der Cholesterine. Liebreich[4]) konnte diese Körper sowohl in der Haut von Tieren und Menschen, als auch in der Vernix caseosa, sowie in den Haaren, in den Federn und den Schnäbeln der Vögel und den Pferdehufen nachweisen.

Dieselben Fettsubstanzen wie der Hauttalg enthalten auch das Smegma des Präputiums, und die in pathologischen Fällen auftretenden Haarbalggeschwülste.

Das Cerumen, das Ohrenschmalz[5]) unterscheidet sich in seiner Zusammensetzung von dem Hauttalge dadurch, daß es außer den oben genannten Stoffen auch Kaliseifen enthält. Diese bilden bis zu 50 % seines Gewichtes.

Die Vögel besitzen keine Hautdrüsen. Die Stelle derselben vertritt bei ihnen die sogenannte Bürzeldrüse, welche große Mengen Talg liefert.

---

[1]) J. Munk und A. Rosenstein (du Bois' Archiv 1890, S. 376; Virchows Archiv 1891, S. 230, 484).

[2]) Tiedemann und Gmelin, Die Verdauung nach Versuchen, Bd. II, S. 85.

[3]) Zeitschrift für phys. Chemie, 1896, S. 122.

[4]) Liebreich, l. c.

[5]) Petrequin, Compt. rend. Bd. 68, S. 940; Bd. 69, S. 987.

Dieses Bürzeldrüsensekret wurde von Koßmann[1]) und de Jonge[2]) untersucht. Dasjenige von Gänsen und Enten enthält 19—24 % in Äther löslicher Körper.

Die Milch.

Der Gehalt der Milch an Fetten ist bei verschiedenen Tierspezies verschieden. So enthält die Kuhmilch 3,69 % Fett, die Frauenmilch zirka 3,78 % Fett, die Ziegenmilch enthält 4,78 % Fett[3]) und die Schafmilch 6,86 % Fett.[4]) Andere Milchsorten enthalten noch größere Mengen Fett. Der Fettgehalt der Renntiermilch[5]) beträgt beispielsweise 17 %, derjenige der Elefantenmilch[6]) 19,5 % und die Milch der Delphine[7]) enthält sogar 46 % Fett.

Die Milch eines und desselben Tieres ist zu Anfang des Melkprozesses ärmer an Fett, als am Ende desselben.[8])

Die quantitative Fettbestimmung in der Milch kann derart vorgenommen werden, daß man zirka 10 g derselben, mit Sand, Filtrierpapier, Gips, Glaspulver usw. vermischt, in einem Platinschiffchen oder Glasschälchen auf dem Wasserbade zur Trockne bringt und dann das Fett im Soxhletschen Apparate mit Äther extrahiert. Nach dem Verjagen des Äthers wird der bei 100° C. zur Gewichtskonstanz gebrachte Rückstand abgekühlt und gewogen.

Für die technische Untersuchung ist die bekannte areometrische Fettbestimmung nach Soxhlet[9]) üblich.

Um das Milchfett rein darzustellen, geht man am besten von der käuflichen Butter aus, die neben 11—14 % Wasser und kleinen Mengen Milchzucker, Kasein und anorganischen Bestandteilen, 85—88 % Fett enthält.[10])

Die Butter wird zu diesem Zwecke in Äther gelöst, letzterer filtriert und verjagt. Der Trockenrückstand wird heiß filtriert und nach dem Erstarren nochmals mit wasserfreiem Äther aufge-

---

[1]) Koßmann (Zeitschrift für wissensch. Zoologie, Bd. XXI, S. 568).
[2]) Zeitschrift für phys. Chemie, Bd. III, S. 225.
[3]) J. König, Die menschlichen Nahrungsmittel und Genußmittel, Bd. II, S. 222, 227.
[4]) J. König, l. c., S. 250, 252.
[5]) Werenskiold (Jahresberichte für Tierchemie. 1895, S. 202).
[6]) Dorenius (Milchzeitung, 1890, S. 67).
[7]) Purdin, (Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft, Bd. 28, Ref. S. 575).
[8]) Fr. Hofmann, Die angebl. Neubildung von Milch während des Melkens.
[9]) Zeitschrift des landw. Vereines in Bayern. 1880, 1881, 1882.
[10]) E. Duclaux, Compt. rend. Bd. 102, S. 1022; Bd. 104, S. 1727. Universitätsprogramm, Leipzig 1881. A. Schmidt, Mühlheim (Pflügers Archiv, Bd. 30, S. 379).

nommen. Der Äther wird abdestilliert und hinterläßt als Rückstand das reine Milchfett.

Dasselbe enthält zirka 61 % Palmitin und Stearin und 27 % Olein.[1]) Mit fortschreitender Laktation soll jedoch die Menge des Oleins steigen, die Menge des Palmitins und Stearins fallen. Nach Laves[2]) und Ruppel findet sich im Fette einer Frauenmilch nicht weniger als 49,4 % Ölsäure.

Den restlichen Teil des Milchfettes machen Glyzeride anderer Fettsäuren aus. Nach Chevreul[3]), Bromeis[4]), Lerch[5]), Heintz[6]), Ruppel[7]) und Laves[8]) enthält die Kuh- und Frauenmilch Glyzeride der Buttersäure, Kapronsäure, Kaprinsäure und Myristinsäure. Auch Arachinsäure wurde in der Kuhbutter gefunden.[9]) Das spezifische Gewicht des Butterfettes ist 0,949 bis 0,996.

Der Schmelzpunkt des gereinigten Milchfettes der Frauen- und der Kuhmilch beträgt 31—34° C.[10]), der Erstarrungspunkt ist 19—24° C.

Außer dem Fette enthält jede Milch Lezithine, Cholesterine[11]) und ein gelbes Lipochrom. Alle diese Substanzen kommen in der Milch nur in geringen Mengen vor, der Lezithingehalt der Butter z. B. beträgt bloß zirka 0,15 %.[12])

Die Bildung und Ablagerung der Fette in den Zellen des Fettgewebes.

Die alte Ansicht, daß Fette nur im Pflanzenkörper gebildet werden, und daß im Tierkörper nur die Ablagerung derselben erfolgt, wurde zuerst von Liebig und dann auch von dessen Gegner Boussingault bekämpft.[13])

---

[1]) J. C. Bromeis (Annalen der Chemie und Pharmazie, Bd. 42, 46).

[2]) Zeitschrift für phys. Chemie, Bd. 19, S. 373. Ruppel (Zeitschrift für Biologie, N. F., Bd. 13, S. 7).

[3]) Recherches chimiques sur les corps gras, Paris 1823.

[4]) Bromeis, l. c.

[5]) Annalen der Chemie und Pharmazie, Bd. 49, S. 212.

[6]) Annalen der Chemie und Pharmazie, Bd. 88, S. 300.

[7]) Ruppel, l. c.

[8]) Laves, l. c.

[9]) E. Wein, Über die im Butterfette enthaltenen Fettsäuren, Inaug.-Diss., Erlangen 1876.

[10]) Duclaux, Compt. rend., Bd. 102, S. 1077.

[11]) Tolmatscheff, Hoppe-Seyler (Med.-chem. Untersuchungen, H. II, S. 272). Schmidt, Mühlheim (Pflügers Archiv, Bd. 30, S. 384).

[12]) Tolmatscheff, l. c. Schmidt, Mühlheim (Pflügers Archiv, Bd. 30, S. 379).

[13]) Hammarsten, Phys. Chemie, S. 1002.

Bezüglich der heute feststehenden Bildung und Ablagerung der Fette in den Fettgewebszellen des Tierkörpers bestehen zwei Ansichten. Nach einer derselben wird bei der Entwicklung dieser Zellen aus den Stoffen des Zellinneren an Ort und Stelle Fett gebildet, während nach der anderen Ansicht resorbiertes Fett durch Chylus und Blutstrom dem Fettgewebe zugeführt und in den Zellen desselben abgelagert wird.

Wahrscheinlich ist die erste der beiden Ansichten nicht ganz richtig, die zweite steht jedoch im Widerspruch mit den einfachsten Beobachtungen und setzt physikalisch Unmögliches voraus.[1]) Man muß wohl annehmen, daß die Fett bildenden Stoffe nach und nach von der Zelle aufgenommen und verarbeitet werden, und daß die neben dem Fette entstehenden Stoffe durch den Lymph- und Blutstrom entfernt werden.[2])

Aus welchen Stoffen im Tierkörper Fett gebildet wird, ist trotz der zahlreichen, dieses Gebiet betreffenden Arbeiten immer noch nicht absolut sicher festgestellt.[3]) Entgegen der von Liebig geäußerten Ansicht, daß die Fettbildung aus Kohlehydraten erfolge, spricht eine ganze Reihe von Feststellungen und Experimenten dafür, daß das Fett im Tierkörper auch aus Eiweißstoffen entsteht. Aus diesen seien folgende herausgegriffen: Pettenkofer und Voit[4]) haben Hunde mit beträchtlichen Mengen Eiweiß, in Form reinen Muskelfleisches von bestimmtem Stickstoffgehalte gefüttert. Der ganze Stickstoff kam im Harne und Kote der Tiere zur Ausscheidung, während ein bedeutender Teil des im verfütterten Eiweiß enthaltenen Kohlenstoffes nicht wieder zum Vorschein kam. Dieses interessante Resultat läßt sich durch einen im Organismus derart vor sich gehenden Zerfall des Eiweißes erklären, daß das Eiweiß in einen stickstoffhältigen und einen stickstofffreien Atomkomplex gespalten wurde. Der Stickstoff enthaltende Teil wird durch den Urin und die Faeces abgeschieden, während der stickstofffreie Teil im Körper zurückbleibt.

Pettenkofer und Voit schließen an der Hand der Tatsache, daß der tierische Organismus nur im Fette Stoffe besitzt, welche eine derart große Menge Kohlenstoff enthalten, daß das Eiweiß in Fett, welches nicht weiter zerfallen ist, übergegangen sei.

---

[1]) Hammarsten, Phys. Chemie, S. 627.

[2]) Hammarsten, Phys. Chemie, S. 627.

[3]) Voit, Besprechung der Arbeiten von Boussingault, Persoz, Thomson, Laves und Gilbert (Zeitschrift für Biologie, Bd. V, S. 79).

[4]) Annalen der Chemie und Pharmazie, 2. Supplbd. 1862, S. 52, 361; Zeitschrift für Biologie, Bd. V, S. 106; Bd. VI, S. 371; Bd. VII, S. 489.



Dieser Übergang muß nicht direkt, sondern kann zum Teile über Glykogen erfolgen.

Diese Fähigkeit des tierischen Körpers, einen Teil des Nahrungseiweißes in Form von Fett oder Glykogen aufzuspeichern, ist für den Haushalt des Organismus von Bedeutung.

Bei manchen Krankheiten geht das Eiweiß mit noch größerer Leichtigkeit in Fett über. Nach vielen Vergiftungen degenerieren die Zellen verschiedener Gewebe, indem ihr Eiweiß in Fett übergeht. Bei Arsen-, Antimon- und Phosphorvergiftungen degeneriert die Leber fettartig.

Als weiterer Beweis für die Möglichkeit der Umwandlung von Eiweiß in Fett muß die Entstehung des sogenannten Leichenwachses (Adipocire)[1]) gelten. Auf feuchten Friedhöfen, wo eine langsame Fäulnis unter Anwesenheit von nur geringen Mengen Sauerstoff eintritt, verwandelt sich das Eiweiß der Leichenteile in das Adipocire, eine fett-, bez. wachsähnliche Masse, welche zum größten Teile aus Kalksalzen der Palmitin- und Stearinsäure besteht. Läßt man eiweißhältige Organe, z. B. Fleisch, lange Zeit in strömendem Wasser liegen, so verwandeln sich die Eiweißkörper desselben ebenfalls in Adipocire. Erwin Voit gibt an, daß beim Einlegen von 43 g Eiweiß in Kalkmilch, nach 12 Monaten 0,8 g höhere Fettsäuren entstanden waren. Es scheint, daß diesen Metamorphosen bakterielle Prozesse zugrunde liegen.[2]) Auch bei der Reifung von Käse durch Mikroorganismen entstehen nach Jacobsthal[3]) aus Kasein Fettsäuren und Fette. In der Milch nimmt der Fettgehalt beim Stehen zu, der Eiweißgehalt ab.[4])

Die Untersuchungen Subbotins[5]) machen gleichfalls die Umwandlung von Eiweiß in Fett wahrscheinlich. Dieser Forscher konnte beobachten, daß bei nährenden Hündinnen der Fettgehalt der Milch auch dann nicht abnimmt, wenn die Muttertiere bloß mit magerem Fleische genährt werden. Eine derartige Nahrung soll sogar eine besonders fettreiche Milch zur Folge haben. Auch Kemmerich[6]) konnte finden, daß die Milch einer Hündin, welche drei Wochen mit magerem Fleische ernährt wurde, zehnmal so

---

[1]) Bibra, l. c., S. 358 ff. Virchow (Verband der physik.-med. Gesellschaft zu Würzburg, Bd. III, S. 369). Wetherill (Journal für prakt. Chemie, Bd. 68, S. 26). Lehmann, Ein Beitrag zur Entstehung des Leichenwachses aus Eiweiß (Sitzungsberichte der physik.-med. Gesellschaft zu Würzburg, 1888, S. 19).

[2]) Nägeli (Sitzungsberichte der Münchner Akademie, 1879, S. 287).

[3]) Pflügers Archiv, Bd. 54, S. 484.

[4]) Archiv für path. Anatomie, Bd. 17, S. 440.

[5]) Virchows Archiv, Bd. 36, S. 561.

[6]) Zentralblatt für med. Wissenschaften, 1866, Nr. 30; 1867, Nr. 127.

viel Fett enthielt, als mit dem Futter aufgenommen werden konnte. Sehr beweiskräftige diesbezügliche Versuche bei niederen Tieren hat Fr. Hofmann[1]) veröffentlicht. Er teilte eine Menge Fliegenmaden in zwei Hälften. In der einen Hälfte wurde der Fettgehalt bestimmt, die zweite Hälfte entwickelte sich auf defibriniertem Blute von bestimmtem Fettgehalte. In den ausgewachsenen Maden wurde schließlich das Fett bestimmt, und es ergab sich hierbei das hochinteressante Resultat, daß die Fettmenge in ihnen 10mal größer geworden war, als die Fettmenge in denselben vor Beginn des Versuches und in dem Blute zusammengenommen. In den Körpern der Maden konnte sich also das Fett nur aus dem Eiweiß gebildet haben.

Für die Umwandlung von Eiweiß in Fett sprechen ferner die Beobachtungen über die Fettbildung in entzündeten Organen, sowie ebensolche bei Blutstauungen in der Leber, bei Herz und Lungenerkrankungen; Kühn und Fleischer[2]) und andere Forscher haben sich gleichfalls auf Grund von Versuchen an Hunden und Kühen dieser Ansicht angeschlossen.

Pflüger[3]) ist ihr energisch entgegengetreten, konnte jedoch keine Tatsachen vorbringen, welche seine Einwände stichhältig begründet hätten.

Wenn selbst angenommen werden sollte, daß die oben angegebenen Tatsachen und Untersuchungen nicht genügen, um die Bildung von Fett aus Eiweiß zu beweisen, so würde die unbestreitbare Tatsache, daß das Glykogen aus Eiweiß entsteht, eine Möglichkeit für die Bildung von Fett aus Eiweiß in sich bergen; daß das Fett aus Kohlehydraten entsteht, erweist nachstehendes:

Die Umformung der Stärke in Fett, welche die Annahme eines Reduktionsprozesses notwendig macht, vollzieht sich unter Umständen im tierischen Organismus in großen Dimensionen. Fütterungsversuche an Fleisch- und Pflanzenfressern sowie an Gänsen haben dies sicher bewiesen.[4])

Um die Metamorphose der als Nahrung zugeführten Stärke in Fett nachzuweisen, hungert man zwei Tiere von demselben

---

[1]) Zeitschrift für Biologie, Bd. 8, S. 159.

[2]) Landwirtschaftliche Versuchsstation, Bd. 12, S. 179.

[3]) Pflügers Archiv, Bd. 51, S. 229.

[4]) Soxhlet (Zeitschrift des landw. Vereines in Bayern, August 1881). Schultze (Landw. Jahrbuch 1882, Bd. I, S. 57). Tscherwinsky (Landw. Versuchsstation, Bd. 29, S. 317). Chaniewski (Zeitschrift für Biologie, N. F., Bd. II, S. 179). Voit (Sitzungsbericht der Münchner Akademie, 1885, S. 288). Meißel, Strohmer und Lorenz (Zeitschrift für Biologie, N. F., Bd. IV, S. 63). I. Munk (Virchows Archiv, Bd. 101, S. 91). Rubner (Zeitschrift für Biologie, N. F., Bd. IV, S. 272).

Wurfe und annähernd gleichem Gewichte, die möglichst gleichen Fett- und Eiweißgehalt besitzen, aus, dann tötet man ein Tier und bestimmt die noch vorhandenen Reste von Fett und Eiweiß. Das am Leben gebliebene Tier wird jetzt einige Tage hindurch reichlich gefüttert u. zw. mit einem Körnerfutter, dessen Fett-, Stärke- und Eiweißgehalt genau bestimmt ist. Das Quantum der nicht resorbierten Fette und Eiweißkörper wird durch die analytische Untersuchung der gesammelten Faeces festgestellt. Nachdem konstatiert wurde, daß das Tier an Gewicht bedeutend zugenommen hat, wird es getötet und in der Leiche das Fett und Eiweiß analytisch bestimmt. Aus der Differenz an diesen Stoffen für das gemästete gegenüber dem ausgehungerten Tiere ergibt sich die Zunahme an diesen Substanzen.

Nachdem nun gefunden wurde, daß das Eiweiß und Fett im Körnerfutter absolut nicht ausreichen konnte, um das neu entstandene Körperfett zu bilden, so müssen die Kohlehydrate der Nahrung sich an der Fettbildung unbedingt beteiligt haben. Diese Experimente sind um so mehr beweisend, als, wie Chaniewski[1]) festgestellt hat, der Anteil der Stärke an der Fettbildung 86,7 % des angesetzten Fettes betrug.

Dieser Beweis ist auch durch die analytische Bestimmung der täglich ausgeschiedenen Kohlensäure geführt worden. Ausgehungerte Tiere wurden im Respirationsapparate mit gewogenem, sehr fettarmen Körnerfutter genährt. Der Gesamtkohlenstoff, sowie der Eiweiß- und Kohlehydratgehalt des Futters wurde bestimmt. Die Differenz des pro Tag aufgenommenen und ausgeschiedenen Stickstoffes ergibt die angesammelte Eiweißmenge. Die ausgeatmete Kohlensäure ergibt nur den größeren Teil des ausgeschiedenen Nahrungskohlenstoffes, weil ein Teil desselben auch in den organischen Bestandteilen des Harns erscheint und aus dem ermittelten Harnstickstoffe annähernd zu bestimmen ist.

Unter Zugrundelegung eines Kohlenstoffgehaltes von 52 % für Eiweiß wird der Kohlenstoff zunächst als Bestandteil des aufgespeicherten Eiweißes berechnet. Es hat sich jedoch herausgestellt, daß noch weitere, große Quantitäten von Kohlenstoff im Tierkörper angesetzt werden. Diese konnten offenbar nur als Fett im Organismus zurückbleiben. Bei einem jungen Schwein machte die Menge des zurückgehaltenen Kohlenstoffes mehr als 250 g täglich aus.[2]) Auch wenn man annimmt, daß das ganze Nahrungs-

[1]) Chaniewski, l. c.

[2]) Meißl und Strohmer (Monatshefte für Chemie, Bd. IV, S. 801, sowie Sitzungsberichte der Wiener Akademie, Bd. 88, Juli 1883). Rubner, l. c.

fett, zirka 8 g täglich, angesetzt wurde, ist in diesem Falle das Körperfett fraglos in großer Menge aus der verfütterten Stärke entstanden.

Die Tatsache, daß bei reicher Kohlehydratzufuhr gegenüber der Eiweißzufuhr Mästungen am raschesten erzielt werden, ist bekannt.

Die Formen der Fettablagerungen im Tierkörper teilt Arnold auf Grund histologischer Untersuchungen der Organe von Tieren, denen Seifenlösung, Ölsäure, Olivenöl, Sahne subcutan injiziert worden war, sowie der Organe fettgemästeter Tiere wie folgt ein:

I. Exogene Lipogenese:

a) Physiologische Fettwanderung,
b) Fettmast,
c) Fettembolie,
d) Fettinfiltration,

II. Endogene Lipogenese:

Fettdegeneration, Bildung von Fett aus Eiweiß.

Die Verdauung der Fette.

Im Darmkanal erleiden die Fette eine vorwiegend physikalische Veränderung. Es finden zwar auch chemische Umsetzungen der Fette statt, jedoch nur in geringem Maßstabe. Im Gegensatze zu allen anderen Nahrungsmitteln werden die Fette im Darmtrakt nur zum allergeringsten Teile in Lösung gebracht. Da zu ihrer Resorption schon eine feine Verteilung genügt, so werden sie in den Säften des Darmkanals emulgiert.

Die Fette der menschlichen Nahrung sind immer von freien Fettsäuren begleitet. Durch Zusatz eines empfindlichen Indikators kann man sich davon überzeugen, daß selbst das reinste Olivenöl immer freie Fettsäuren enthält. Dieser Gehalt der Nahrungsfette an freien Fettsäuren ist für die feine Verteilung derselben in den Säften des Darmkanals, welche für ihre Resorbierbarkeit notwendig ist, äußerst günstig. Schüttelt man ein absolut neutrales Fett, das man sich aus dem angeführten Grunde selbst darstellen muß, mit Flüssigkeiten, welche einen geringen Gehalt an Alkalikarbonaten, der demjenigen des Darminhaltes entspricht, enthalten, so werden sie nicht emulgiert. Mit allen natürlichen, flüssigen Fetten gelingt es leicht, unter denselben Bedingungen eine vollkommene Emulsion u. zw. aus dem Grunde zu erzielen, weil die natürlichen Fette eben freie Fettsäuren enthalten.

Je saurer ein Fett ist, um so leichter emulgiert es sich. Nach

Gad[1]) erfolgt bei einem bestimmten Säuregrade eine vollkommene Emulsionierung der Fette von selbst, ohne jede mechanische Mithilfe, wenn der Alkaligehalt der Flüssigkeit ein entsprechender ist.

Die Emulgierbarkeit der sauren Fette durch Sodalösungen erklärt sich aus der Löslichkeit der freien Fettsäuren in den Neutralfetten. Die Fettsäuremoleküle liegen in einer solchen Lösung überall zwischen den Molekülen des Fettes selbst. Wirkt nun eine Sodalösung auf ein derartiges Gemisch ein, so entstehen aus den Fettsäuremolekülen Seifenmoleküle, während die neutralen Fettmoleküle unverändert bleiben. Nachdem diese Seifenmoleküle, welche zwischen Fettmolekülen eingepfercht sind, wasserlöslich sind, erfolgt jetzt eine Zersprengung der ganzen Fettmasse in kleinste Partikelchen, und somit Emulsion. Dieser Prozeß wird durch die sich bei der Neutralisation entwickelnde Kohlensäure noch beträchtlich befördert.

Der saure Chylus würde auf die Fette ohne jede Einwirkung bleiben, wenn er durch die alkalischen Sekrete der Brunnerschen Drüsen, der Galle und des Pankreassaftes nicht neutralisiert, und dann alkalisch gemacht würde.

Diese Flüssigkeit hätte demnach schon die Fähigkeit, die im geschmolzenen Zustande in sie gelangenden Nahrungsfette zu emulgieren. Diese Fähigkeit wird jedoch noch im beträchtlichen Maße durch das Hinzutreten des fettspaltenden Enzyms der Pankreasdrüse, des Steapsins, gesteigert. Auf diese Weise geht die Emulgierung mit großer Geschwindigkeit vor sich, und der Verdauungsbrei bekommt das Aussehen einer milchigen Flüssigkeit.

Die fettspaltende Wirkung des Steapsins kann man in folgender Weise demonstrieren: 20 ccm Milch werden nach Kühne mit drei Tropfen gesättigter Sodalösung versetzt, in zwei Hälften geteilt, und in jede eine kleine Menge trockenen Pankreatins einverleibt. Die eine Hälfte wird durch Aufkochen von den Enzymen befreit, und nun werden beide im Brutofen auf Körpertemperatur gebracht. Fügt man nach einer gewissen Zeit ($^1/_2$ bis 1 Stunde) zu beiden Proben etwas neutrale Lackmustinktur hinzu, so färbt sich diejenige Probe, in welcher durch Kochen das Ferment zerstört wurde, blau. Die andere Probe färbt sich rot, was auf das Vorhandensein freier Fettsäure schließen läßt.

In den unteren Darmpartien arbeiten an der Fettspaltung auch Mikroorganismen mit. Diese führen jedoch den Abbau der

---

[1]) du Bois' Archiv, 1878, S. 187.

Fette viel weiter, indem sie die freien Fettsäuren in solche mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt verwandeln.[1])

Die Fettresorption im Tierkörper.

Es wurde früher gesagt, daß die Fette im Dünndarme in eine feine Emulsion übergeführt werden, welche nunmehr von der Darmwand aufgenommen werden kann. Die Hauptmasse der Nahrungsfette wird in unzerlegtem Zustande resorbiert, weil das Steapsin des Pankreassaftes nur einen ganz kleinen Teil derselben in Glyzerin und Fettsäuren zerlegt. Diese Fettsäuren werden an Alkalien gebunden in Form von Seifen resorbiert.

Wenn auch die Galle die Fettresorption befördert, so ist doch festgestellt worden, daß, selbst wenn dieses Sekret vollständig fehlt, die Resorption nicht völlig aufhört. Wird die Galle nämlich durch eine Fistel nach außen abgeleitet, so werden mäßige Fettquantitäten resorbiert, und größere Fettmengen bleiben unresorbiert und veranlassen digestive Störungen. Diese Verdauungsstörungen bei Abwesenheit der Galle beruhen darauf, daß bei ihrer Gegenwart die Resorption außerordentlich schnell erfolgt, so daß eine Spaltung der Fette durch das Steapsin des Pankreassaftes und durch Bakterien nicht erfolgen kann. Ist keine Galle vorhanden, dann werden die Fette nur langsam aufgesaugt, und die Bakterien der unteren Dünndarmpartien spalten die nicht resorbierten Fette unter Bildung von Gasen und freien Fettsäuren, welche durch die Alkalien des Darmes nicht neutralisiert werden können, und somit die Darmwand reizen.

Die für die Resorption wichtigen Bestandteile der Galle sind die Cholate, welche auf die Epithelien der Darmschleimhaut derart einwirken, daß diese zur Resorption der Fette höchst befähigt werden. Wie sich die Resorption der Fette durch die mit Cholaten benetzten Darmepithelien abspielt, ist noch nicht genau erforscht. Es existieren darüber verschiedene von Wistinghausen,[2]) Schiff,[3]) Zawarykin[4]) und Thanhofer[5]) aufgestellte Theorien,

---

[1]) Duclaux (Compt. rend., Bd. 102, S. 1077), Hedon und Ville (Compt. rend., Soc. Biol., 1892, S. 308), Gröger (Zeitschrift für angewandte Chemie, 1889, S. 62).

[2]) Experimenta quaedam endosmotica, Inaug.-Diss., Dorpat 1851 (du Bois' Archiv 1873, S. 137).

[3]) M. Schiff, Über die Rolle des Pankreassaftes (Moleschotts Untersuchungen zur Naturlehre, Bd. II, 1857).

[4]) Pflügers Archiv, Bd. 31, S. 231.

[5]) Pflügers Archiv, Bd. 8, S. 391.



welche jedoch zum Teil unhaltbar, zum Teil unbewiesen sind. Tatsache ist bloß, daß die Hauptwirkung der Galle auf die Resorption der Fette darauf beruht, daß die Cholate die Darmepithelien benetzen, und sie so zur Fettaufsaugung befähigen. Daneben betätigen sich die Cholate in zweiter Linie bei der Fettresorption durch ihre Fähigkeit, die unlöslichen Kalk- und Magnesiaseifen sogar bei alkalischer Reaktion des Darminhaltes leicht in Lösung zu bringen.

In bezug auf die Beteiligung des Pankreassaftes, bzw. des darin enthaltenen Steapsins an der Fettresorption liegt eine Analogie mit der Galle vor. Da, wie oben gezeigt, die Fettnahrung auch ohne Mithilfe des Steapsins mit schwach alkalischen Flüssigkeiten Emulsionen bildet, so ist die Gegenwart des Pankreassaftes im Darme für die Fettresorption wohl begünstigend, aber durchaus nicht unumgänglich notwendig. Die Form der Nahrungsfette spielt bei der Frage nach der Bedeutung des Steapsins für die Fettaufsaugung eine große Rolle.

Bis zu den prinzipiellen Arbeiten Minkowskis und v. Merings[1]) waren die Meinungen über die Bedeutung des Pankreassaftes für die Fettaufsaugung geteilt. Die einen waren mit Rücksicht auf die Untersuchungen Cl. Bernards[2]) der Anschauung, daß der Pankreassaft für die Fettresorption notwendig, die anderen auf Grund der Untersuchungen von Frerichs,[3]) sowie Bidder und Schmidt[4]) der Meinung, daß das Steapsin für die Resorption der Fette entbehrlich sei.

Erst die von Minkowski und Mering zum ersten Male mit Erfolg ausgeführte Pankreasexstirpation hat mit Sicherheit gezeigt, daß das Fehlen des Pankreassekretes die Resorption des Milchfettes nicht verhindert, während sie die Resorption der anderen Fette in hohem Maße beeinträchtigt. Wird in diesem Falle der Fettnahrung Rinds- oder Schweinspankreas zugesetzt, so werden auch diese Fette resorbiert.

Diese merkwürdige Differenz zwischen dem Verhalten des Milchfettes und der anderen Fette bei Tieren, welche der Pankreasdrüse beraubt sind, erklärt sich aus folgendem: Säuert man eine gewöhnliche Fettemulsion vor oder nach der Einwirkung des Pankreassaftes auf dieselbe an, so ballt sich das emulgierte Fett bald zu großen Fetttropfen zusammen, welche sich allmählich

---

[1]) Archiv für experiment. Pathologie und Pharmakologie, Bd. 26, S. 371 u. Bd. 31, S. 85.

[2]) Comt. rend., Bd. 28, S. 249.

[3]) Wagners Handwörterbuch der Physiologie: „Verdauung".

[4]) Die Verdauungssäfte und der Stoffwechsel, Mitau 1852.

oberhalb der wässerigen Flüssigkeit ansammeln, und eine Fettschicht bilden. Ein total anderes Verhalten zeigt hingegen die Milch. Läßt man dieselbe mit Hilfe von Lab gerinnen und löst das Gerinnsel in Pepsinsalzsäure auf, so entsteht in der trüben peptonhaltigen Flüssigkeit eine saure Fettemulsion, welche äußerst beständig ist. Nachdem der Gesamtdünndarminhalt insbesondere nach reichlicher Fettfütterung nach Schmidt-Mühlheim,[1] Munk[2]) und Cash[3]) sauer reagiert, und diese saure Reaktion bei Ausfall des stark peptonhaltigen Pankreassaftes noch stärker wird, so ist es begreiflich, daß nach der Pankreasexstirpation die Emulgierung und in weiterer Folge die Resorption der Fettnahrung im allgemeinen unvollständig bleibt, während nur bei Milchgenuß die Emulsion des Milchfettes trotz der Reaktion des Dünndarminhaltes ruhig und vollständig vor sich geht.

Eine Einrichtung im Organismus, wie sie für die Eiweißkörper und Zucker besteht, welche verhüten soll, daß größere Mengen von Fetten plötzlich in die Säftemasse treten, existiert nicht. Dieser Umstand dürfte damit zusammenhängen, daß die unlöslichen Fetttropfen die Beschaffenheit der Konsistenz der Säfte nicht alterieren, und wegen ihrer Kleinheit die Kapillargefäße nicht verstopfen können.

Der Organismus besitzt nach Munk[4]) bloß eine Schutzvorrichtung, welche den Zutritt der Seifen zu der Säftemasse regelt. Werden in den Magen von Tieren fettfreie Seifen eingeführt, so werden dieselben nach Radziejewskis[5]) Untersuchungen ausgiebig resorbiert. Zum Teile werden diese Seifen von den Blutkapillaren aufgesaugt, und, wie Frank[6]) gezeigt hat, wahrscheinlich in der Leber abgelagert. Ein anderer Teil der Seifen geht gleich den Fetten in den Chylus über. Diese Seifenquantitäten kommen indessen nicht als Seife in den Brustgang, sondern werden vorher in Neutralfette verwandelt. Dies beweist die Tatsache, daß der einer Brustgangfistel entnommene Chylus auch nach Seifenfütterung dieselbe Zusammensetzung zeigt, wie nach Fettfütterung; die im Chylus stets vorhandenen kleinen Seifenmengen sind nicht vermehrt. Genau dieselbe Zusammensetzung hat auch der Chylus,

---

[1]) du Bois' Archiv, 1879, S. 56.
[2]) Zeitschrift für phys. Chemie, Bd. 9, S. 572.
[3]) du Bois' Archiv, 1880, S. 323.
[4]) Virchows Archiv, Bd. 80, S. 17. du Bois' Archiv Supplem., 1890, S. 116; siehe auch Walter (du Bois' Archiv Supplem., 1890, S. 329) und Isaac Levin, (Pflügers Archiv, Bd. 63, S. 171).
[5]) S. Radziejewski bei Kühne (Zentr.-Blatt für med. Wissenschaften, 1866, Nr. 23 und Virchows Archiv, Bd. 43, S. 268, Bd. 56, S. 211—219).
[6]) du Bois' Archiv, 1892, S. 497.

wenn statt der Seifen freie Fettsäuren verfüttert werden. Das Erstaunliche an diesem Prozesse ist der Umstand, daß man keine plausible Antwort auf die Frage geben kann, woher das zur Fettbildung erforderliche Glyzerin stammt, von dem bei Zufuhr von Seife größere Quantitäten notwendig sind. Man ist gezwungen, anzunehmen, daß das Glycerin aus gewissen Zellbestandteilen des adenoiden Gewebes der Darmwand oder der Lymphdrüsen des Mesenteriums abgespalten und geliefert wird. Es ist möglich, daß auch die Darmepithelien an dieser Fettsynthese aus Seife und freien Fettsäuren beteiligt sind. So hat z. B. Perewoznikow,[1]) welcher einem nüchternen Hunde freie Fettsäuren und Glyzerin verabreichte, beobachtet, daß hierauf das Darmepithel genau dieselben mikroskopischen Bilder zeigt, wie nach der Verfütterung von neutralen Fetten. Will[2]) und Ewald[3]) haben diese Beobachtung Perewoznikows durch den Befund bestätigt, daß selbst ausgeschnittene Därme Gemische von freien Fettsäuren oder Seifen mit Glyzerin resorbieren und zu Fett vereinigen.

Munk[4]) und F. Müller[5]) haben untersucht, wie diejenigen Fette resorbiert werden, welche nur in gespaltenem Zustande aufgesaugt werden können, weil sie infolge ihres über der Körpertemperatur liegenden Schmelzpunktes im Darme nicht emulgiert werden können. Munk hat in dieser Richtung festgestellt, und F. Müller und Arnschink[6]) haben bestätigt, daß Hammeltalg, welcher bei 49° C. schmilzt, von Hunden zu mindestens 90% ausgenützt wird. Letztere zwei Forscher haben jedoch ferner festgestellt, daß aus einem Gemische von Fetten mit verschiedenen Schmelzpunkten die Fette mit niedrigeren Schmelzpunkten schneller und vollständiger zur Resorption gelangen, als die Fette mit hohem Schmelzpunkte. Durch Beobachtungen an einer am Oberschenkel befindlichen Lymphfistel haben Munk und Rosenstein[7]) konstatiert, daß beim Menschen die Verhältnisse ebenso liegen. Die ausfließende Lymphe sah in der zweiten Stunde nach dem Genusse von Fettnahrung infolge des von ihr emulgierten Fettes wie Milch aus. Wurde jedoch anstatt der gewöhnlichen

---

[1]) Zentr.-Blatt für med. Wissenschaften, 1874, S. 851.

[2]) Pflügers Archiv, Bd. 20, S. 255.

[3]) du Bois' Archiv, Supplem., 1883, S. 302.

[4]) Virchows Archiv, Bd. 95, S. 407.

[5]) Über Fettresorption (Sitzungsberichte der phys.-med. Gesellsch., Würzburg, 24. X. 1885).

[6]) Zeitschrift für Biologie, N. F., Bd. 8, S. 434.

[7]) du Bois' Archiv, 1890, S. 376 u. 581, sowie Virchows Archiv, Bd. 123, S. 230.

Fettnahrung dem Menschen bei 53° C. schmelzender Walrat verabreicht, so nahm die Lymphe erst in der fünften bis sechsten Stunde nach dem Walratgenusse ein lichtes, milchiges Aussehen an. Es stellte sich ferner heraus, daß die Lymphe wohl 15 % der im eingegebenen Walrat befindlichen Palmitinsäure enthielt, die aber nicht an Cetylalkohol, sondern an Glycerin als Triglyzerid gebunden war. Der Walrat wurde also im Darmkanale gespalten, die abgespaltene Palmitinsäure wurde resorbiert und aus derselben entstand dann synthetisch das Triglyzerid. Die resorbierten Fette können entweder als Kraft- und Wärmequelle verbraucht, oder in die Organe als Fettgewebe deponiert werden. Den Beweis dafür, daß die Fettnahrung nicht vollständig zerfallen muß, sondern auch in Organfett umgewandelt werden kann, hat Munk[1]) erbracht. Er ließ einen Hund so lange hungern, bis das Tier vollständig fettfrei geworden war. Dieser Zustand tritt nach ungefähr 20 Tagen des Hungerns ein und wird daran erkannt, daß der Stickstoffgehalt des Harnes infolge Zerfalles des Organeiweißes steigt. Nunmehr hat Munk dem Tiere reichliche Mengen von Fetten und freien Fettsäuren verabreicht, wonach der Stickstoffgehalt des Harnes sofort sank. Nach einigen Tagen fortgesetzter Fettfütterung wurde das Tier getötet und konstatiert, daß die Organe große Mengen Fett, welches nur aus dem Nahrungsfette stammen konnte, angesetzt hatten.

Wird, wie Radziejewski[2]) gefunden hat, an solche fettfrei gemachte Hunde Rüböl, welches den für dasselbe charakteristischen Glyzerinester der Erukasäure enthält, verfüttert, so findet man in den Geweben dieser Tiere das Triglyzerid der Erukasäure. Ferner hat Munk festgestellt, daß bei hungernden Hunden bei Fütterung mit Hammeltalg eine reichliche Ablagerung eines dem Hammeltalg sehr ähnlichen Fettes in den Organen stattfindet. Er konnte aus den Geweben der getöteten Tiere durch Auslassen zirka 1 kg Fett von 40° C. Schmelzpunkt und darüber gewinnen, während der Schmelzpunkt des normalen Hundefettes um 20° C. herum liegt.

Der Verbrauch und Abbau der Fette im Tierkörper.

Im Zustande des Hungers und bei verschiedenen Krankheiten schwindet das Fett in den Fettzellen, wonach diese von einer wäßrigen Flüssigkeit erfüllt werden, in welcher zumeist noch einzelne

[1]) Munk (du Bois' Archiv, 1883, S. 273; Virchows Archiv, Bd. 95, S. 407).

[2]) S. Radziejewski bei W. Kühne, Experiment. Beiträge zur Fettresorption. (Virchows Archiv, Bd. 43, S. 286.)



Fettkugeln schwimmen. Nach Flemming stellt dieser Zustand nur ein Übergangsstadium dar; zum Schlusse geht nach seinen Angaben jede Fettzelle in eine abgeplattete Bindegewebszelle über. Czajewicz und auch Flemming[1]) fanden auch bei Atrophie des Fettgewebes an Stelle der Fettzellen Haufen dichtgedrängter, runder Zellen, die dann zu Wanderzellen oder Bindegewebszellen werden sollen. Im Harne tritt Fett nur bei einer spezifischen Krankheit, der Chylurie, auf. Derartiger fetthaltiger Harn sieht trübe aus und enthält die Fettteilchen emulsionsartig suspendiert.

Nach reichlichem Fettgenuß findet sich oft mehr oder weniger Neutralfett in den Fäkalstoffen. Kalkseifen der Ölsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure enthalten dieselben jedoch stets auch nach mäßigem Fettgenusse.

Über den Chemismus der Zerlegung von Fett im Organismus ist noch sehr wenig bekannt.

Über die Frage, ob unter Umständen Zuckerbildung aus Fett eintritt oder nicht, sind die Meinungen noch geteilt. Hartogh und Schumm[2]) kommen beispielsweise auf Grund ihrer Versuche zur Ansicht, daß wenigstens bei Phloridzinvergiftung das Fett die Quelle des Zuckers sei, während O. Loewi[3]) sich dieser Ansicht nicht anschließt.

Die Bildung des Acetons im Tierkörper erfolgt nach den neueren Anschauungen nicht, wie früher angenommen wurde, aus Eiweiß, sondern aus Fett. Dasselbe entsteht in einer die Norm überschreitenden Menge im menschlichen Organismus als Produkt des Fettstoffwechsels immer dann, wenn das Kalorienbedürfnis durch den Fettbestand des Körpers gedeckt werden muß.[4])

Kohlehydrate wirken acetonhemmend durch ihren Einfluß auf den Fettstoffwechsel, indem sie das labile Fett vor der Verbrennung schützen.[5])

Es sei jedoch zu der erwähnten Anschauung bemerkt, daß es J. Blumenthal und C. Neuberg[6]) gelungen ist, durch gelinde Oxydation von Eiweißkörpern mit Eisensalzen Aceton zu erhalten. H. C. Geelmuyden[7]) gelangt durch das Vermögen des Fettes,

[1]) Virchow-Hirsch (Jahresbericht, Bd. I, S. 20).

[2]) Hartogh und Schumm (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. Bd. 45, S. 11.

[3]) O. Loewi (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. Bd. 47, S. 68.

[4]) R. Waldvogel und J. Hagenberg (Zeitschr. f. klin. Med. Bd. 42, S. 443).

[5]) Schumann-Leclerq (Wiener klinische Wochenschrift Bd. 14, S. 237).

[6]) Blumenthal und Neuberg (Deutsch. med. Wochenschr. Bd. 27, S. 6).

[7]) Zeitschrift für physiol. Chemie Bd. 41, S. 128.

eine bestehende Acetonurie verstärken, aber auch verringern zu können, zur Annahme, daß die Fette im intermediären Stoffwechsel auf zwei verschiedenen Wegen abgebaut werden, von denen der eine über die Kohlehydrate, der andere über die Acetonkörper führt.

Über die Bedeutung des Fettes als Nährstoff mit Beziehung auf die Erzeugung der Muskelkraft.

N. Zuntz[1]) folgert aus seinen Versuchen, daß Fette und Kohlehydrate für die Arbeit einander im Verhältnisse ihrer Verbrennungswärmen vertreten, und daß die Fette nicht erst unter Verlust eines Teiles ihrer Energie in Kohlehydrate umgewandelt werden müssen, um für die Muskelarbeit als Kraftquelle zu dienen. Die Ausnutzung des Eiweißes ist etwas ökonomischer als die der stickstofffreien Nahrung.[2])

Fettmast und respiratorischer Quotient.

Durch Respirationsversuche an mit Roggenmehl gemästeten Gänsen wurde von M. Bleibtreu[3]) gezeigt, daß bei der Fettbildung aus Kohlehydraten, wie theoretisch zu erwarten war, der respiratorische Quotient $\frac{CO_2}{O_2}$ durch Wachsen des Zählers ohne Abnahme des Nenners beträchtlich steigt. Dies beweist, daß der bei der Fettbildung aus Kohlehydraten disponibel werdende Sauerstoff nicht, wie Liebig vermutete, respiratorischen Sauerstoff zu sparen und zu ersetzen vermag, sondern daß er durch partielle Oxydation des Kohlehydrates überschüssige Kohlensäure, atypische Kohlensäure liefert.

Biochemische Fettsynthese.

Nach H. Pottevin[4]) bildet die Ölsäure mit dem Glyzerin unter dem Einflusse des Pankreasfermentes Monooleïn. Löst man dieses Monooleïn in der 15fachen Menge Ölsäure und setzt 1% Pankreasgewebe (fein gehackte mit Alkohol und Äther erschöpfte Pankreasdrüse vom Schweine) hinzu und überläßt das Gemisch bei 36° C. sich selbst, so bildet sich Trioleïn. Auch andere einwertige

---

[1]) N. Zuntz (Pflügers Archiv Bd. 83, S. 557).
[2]) J. Frentzel und F. Reach (Pflügers Archiv Bd. 83, S. 477).
[3]) M. Bleibtreu (Pflügers Archiv Bd. 85, S. 345).
[4]) Compt. rend. de l'Acad. des sciences Bd. 138, S. 378.

Alkohole wie Methyl-, Äthyl-, Isoamylalkohol werden unter ähnlichen Verhältnissen esterifiziert.

Die Milchsäuren wirken in geringer Menge (4 %) verzögernd auf die Esterifikation, in größerer Menge (8 %) verhindernd. Das Pankreasgewebe geht bei diesen Reaktionen nicht in Lösung. Werden die Ester mit dem Pankreasgewebe in Gegenwart eines Überschusses von Wasser in Berührung gebracht, so tritt Verseifung derselben ein.

F. Fischler[1]) hat bei überlebenden Nieren von Kaninchen gezeigt, daß sich nach Durchströmung mit Kochsalz-Seifenlösung deutliche Fettablagerungen in den größeren Arterien zum Teil auch in den Glomerulusschlingen, niemals aber in den Nierenepithelien zeigen. Dagegen treten die typischen Bilder von Nierenepithelverfettung und gleichzeitiger Gefäßverfettung auf, wenn die Durchströmung mit Blut-Glyzerin-Natronseifenlösung vorgenommen wird.

Der Auf- und Abbau der Fette und ihr Verhalten im Pflanzenkörper.

Das Vorkommen der fetten Öle ist nicht allein auf die Samen beschränkt. Dieselben finden sich vielmehr in allen Zellen, und es ist zweifelhaft, ob überhaupt ein gänzlich fettfreies Protoplasma existiert.[2]) Auch in den Chlorophyllkörnern gewisser Pflanzen finden sie sich regelmäßig. Für die Annahme, daß sie in diesem Falle die Endprodukte der Kohlenstoffassimilation darstellen und die Stärke vertreten würden, gaben jedoch eingehendere Untersuchungen von Holle[3]) und Godlewski[4]) durchaus keine Anhaltspunkte. In den Samen, in welchen sich vielfach sehr bedeutende Fettmengen finden, stellen die Fette sicher Reservestoffe dar und bilden vielfach den Hauptbestandteil derselben, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

Leinsamen	39 %	Fett
Wallnuß	64 %	„
Rizinussamen	50 %	„
Kokosnuß	67 %	„

---

[1]) F. Fischler (Virchows Archiv Bd. 174, S. 338).
[2]) L. Jost, Vorlesungen über Pflanzenphysiologie, Jena 1904, S. 192.
[3]) Holle (Flora Bd. 60, S. 113).
[4]) Godlewski (Flora Bd. 60, S. 215).

Über die Entstehung der Fette in den Pflanzen sind weitaus weniger Studien angestellt worden als über den Abbau der Fette in den Samen beim Keimen. Sicher ist, daß zu den fettreichen Samen ebenso wie zu den fettarmen während des Reifens reichlich Kohlehydrate wandern. In den unreifen fettreichen Samen finden sich beträchtliche Mengen von Stärke[1]) und im Momente der Reife tritt an die Stelle derselben das fette Öl. Eine solche Umwandlung der Stärke in Fett muß schon aus dem Grunde angenommen werden, weil man an unreifen, abgetrennten Samen, in welchen eine Fetteinwanderung sicher ausgeschlossen ist, die Fettbildung neben der Stärkeabnahme beobachten kann.[2])

C. Vallée[3]) hat Beobachtungen über die Ölbildung in den Mandeln angestellt, die Beziehungen zwischen den reduzierenden Zuckern, der Saccharose und dem fetten Öle in den reifenden Samen studiert und festgestellt, daß das Perikarp während der Reifeperiode relativ konstante Mengen von reduzierenden Zuckern und Saccharose enthält. In den Mandeln selbst aber verschwinden die reduzierenden Zucker in dem Maße, wie die Saccharose und das fette Öl entstehen. Die Saccharosemenge nimmt bis zum Erscheinen des Öles zu und hierauf ab, um zum Schlusse, wenn die Ölbildung nachläßt, wieder zu steigen. Das Perikarp enthält fettes Öl nur in Spuren. Es kann aus diesen Beobachtungen geschlossen werden, daß im Perikarp konstant reduzierende Zucker und Saccharose gebildet werden oder demselben zufließen und daß diese Kohlehydrate sich darauf im Kerne anhäufen, wo sie an der Ölbildung teilnehmen. Ob die reduzierenden Zucker oder die Saccharose die direkten Vorläufer des Öles sind, kann nicht mit Sicherheit geschlossen werden.

Nach den Versuchen von G. André[4]) erfolgt die Fettbildung in den Samen des Senfes aus den löslichen Kohlehydraten so rasch, daß eine stärkere Anhäufung der letzteren nicht eintreten kann.

Gerber[5]) konstatierte bei seinen Versuchen mit Rizinus, daß mit der Bildung des fetten Öles aus Kohlehydraten in den reifenden Samen eine Zunahme des Atmungsquotienten $\frac{CO_2}{O_2}$ parallel läuft, und daß hierbei fünfmal mehr Kohlensäure gebildet werden kann, als dem aufgenommenen Sauerstoffe entspricht.

[1]) Pfeffer (Jahrbuch d. wiss. Bot. Bd. 8, S. 485).
[2]) L. Jost, Vorlesungen über Pflanzenphysiologie, Jena 1904, S. 212.
[3]) Compt. rend. de l'Acad. des sciences Bd. 136, S. 114.
[4]) G. André (Compt. rend. de l'Acad. des sciences Bd. 132, S. 1058).
[5]) Gerber, Congr. intern. de botan. Paris (Compt. rend. 1900, S. 55).

Die von Hartwich und Ullmann[1]) gemachte Annahme, daß sich in den Oliven das fette Öl auf Kosten der Glukose bilde, hält Vallée für übereilt.

Bemerkt sei noch, daß die feststehende Umwandlung von Kohlehydraten in Fette nicht allein auf die Samen beschränkt ist, sondern daß in unseren Bäumen die Stärke wenigstens zum Teile während des Winters eine Verwandlung in Fett erfährt und daß im Frühjahre die Rückbildung des Fettes in Stärke eintritt. Diese beiden Prozesse hängen von der Temperatur ab.[2]) Niedere Temperatur begünstigt die Fettbildung, höhere die Stärkebildung.

Der Umstand, daß bei der Keimung dem Verschwinden des fetten Öles in vielen Endospermen sehr rasch das Auftreten von Stärke in den jungen Pflanzen folgt, hat vielfach die Ansicht wachgerufen, daß eine Umwandlung von Öl in Stärke erfolge (Sachs[3]) u. a.). Diese Umwandlung kann jedoch nicht direkt erfolgen, sondern sie muß, wie dies auch mikroskopisch festgestellt ist, über die Bildung von diffusiblem Zucker vor sich gehen, woran sowohl das Glyzerin als auch die Fettsäuren teilnehmen müssen.

Müntz und später Schützenberger[4]) stellten fest, daß sich in den keimenden, fetthaltigen Samen ein Enzym vorfinde, welches Fette hydrolytisch zu spalten vermag, und Detmar vertrat 1880 die Annahme, daß die durch Hydrolyse gebildete Fettsäure der unmittelbare Vorgänger der Stärke sei, welche sich weit entfernt von dem Aufstapelungsorte der Fette bildet. Diese Ansicht ist jedoch in Anbetracht des Umstandes, daß weder Fett noch Stärke diffusibel sind, nicht geeignet, den Verlauf dieses Prozesses zu erklären.

Bei dem Oxydationsprozesse, als welcher die Bildung von löslichen Kohlehydraten aus den in den Samen aufgespeicherten Fetten beim Keimen bezeichnet werden muß, muß naturgemäß eine Mehraufnahme von Sauerstoff erfolgen, als der gebildeten Kohlensäure entspricht. Schon Saussure[5]) hat diesen größeren Sauerstoffverbrauch konstatiert, und Bonnier und Mangin[6]) haben ihn später beim Lein in verschiedenen Stadien genau ermittelt.

[1]) Hartwich und Ullmann (Arch. Pharm. Bd. 240, S. 471).
[2]) A. Fischer (Jahrb. wiss. Bot. Bd. 22, S. 73).
[3]) Green-Windisch, Die Enzyme, Berlin 1901, S. 230.
[4]) Green-Windisch, l. c.
[5]) L. Jost, Vorlesungen über Pflanzenphysiologie, Jena 1904, S. 241.
[6]) Bonnier und Mangin (Ann. sc. nat. Bd. VI, S. 19 u. 217).

Detmar[1]) hat gezeigt, daß diese Sauerstoffmehraufnahme sogar zu einer Zunahme der Trockensubstanz führen kann, und P. Mazé[2]) hat bei seinen Versuchen mit keimendem Erdnußsamen konstatiert, daß die Zunahme des Trockensubstanzgehaltes von einer Zunahme des Zuckergehaltes begleitet ist.

---

1) Detmar, Phys. d. Keimung, Jena 1880, S. 335.
2) Compt. rend. de l'Acad. des sciences Bd. 134, S. 309.

Chemie der Fette und Wachse.

Fettsäuren.

Konstitution der Fettsäuren.

Die Fette bildenden Fettsäuren umfassen folgende Gruppen:

A. Aliphatische Säuren.

$C_n H_{2n+1}COOH$ gesättigte, einbasische Fettsäuren,
$C_n H_{2n}(COOH)_2$ gesättigte, zweibasische Fettsäuren,
$C_n H_{2n-1}COOH$ einfach ungesättigte Fettsäuren oder Säuren der Ölsäurereihe,
$C_n H_{2n-3}COOH$ zweifach ungesättigte Fettsäuren oder Säuren der Linolsäurereihe,
$C_n H_{2n-5}COOH$ dreifach ungesättigte Fettsäuren oder Säuren der Linolensäurereihe,
$C_n H_{2n-7}COOH$ vierfach ungesättigte Säuren,
$C_n H_{2n}OH.COOH$ gesättigte, einfach hydroxylierte Fettsäuren,
$C_n H_{2n-m+1}(OH)_m COOH$ gesättigte, mehrfach hydroxylierte Fettsäuren,
$C_n H_{2n-2}OH.COOH$ ungesättigte, einfach hydroxylierte Fettsäuren oder Säuren der Rizinolsäurereihe,
$C_n H_{2n-m-p}(OH)_p COOH$ ungesättigte, mehrfach hydroxylierte einbasische Fettsäuren,

B. Cyklische Säuren.

$C_n H_{2n-3}COOH$ Chaulmugrasäure.

Gewinnung der Fettsäuren aus den Fetten und Wachsen.

Da die Fette und Wachse Ester vorstellen und diese dadurch charakterisiert sind, daß sie unter bestimmten Verhältnissen durch Säuren, Alkalien oder Wasser unter Aufnahme von Wasser in ihre Bestandteile, Säuren und Alkohole, zerlegbar — hydrolysierbar — sind, so ist für sämtliche Fette und Wachse eine solche Spaltungsmöglichkeit vorauszusehen.

Dieselbe erfolgt am besten mit Hilfe von Alkalien.

Zur Herstellung der Fettsäuren aus den Fetten (Triglyzeriden) werden diese zweckmäßig mit alkoholischem Kali verseift. Der Grund, warum Kali und nicht Natron verwendet wird, liegt darin, daß die Kaliseifen in Alkohol leichter löslich sind, als die Natronseifen. Eine alkoholische Lösung wird angewendet, weil sich in einer solchen das Fett wegen des geringeren spezifischen Gewichtes des Alkohols am Boden ansammelt, wodurch die Verseifung rascher vor sich geht. Außerdem besitzt der Alkohol, insbesondere bei Siedehitze, ein gewisses Lösungsvermögen für Fette, welcher Umstand gleichfalls den Verseifungsprozeß beschleunigt. Das Kochen mit der alkoholischen Kalilauge wird so lange fortgesetzt, bis eine Probe mit Wasser verdünnt keine Trübung mehr gibt. Nach dem Verjagen des Alkohols und Auflösen der Seife in Wasser wird diese durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt. Durch Kochen wird erreicht, daß die Fettsäuren klar obenauf schwimmen. Sie werden alsdann von der sauren Kaliumsulfatlösung getrennt und durch wiederholtes Auskochen mit Wasser gewaschen.

Zur Herstellung der Fettsäuren aus Wachsen verfährt man im wesentlichen ähnlich. Während jedoch bei der Fettverseifung das Glyzerin sich in der sauren Alkalisulfatlösung gelöst befindet, werden bei der Wachsverseifung die in Wasser unlöslichen Wachsalkohole bei der Abscheidung der Fettsäuren sich mit diesen vereinigen. Dieses Gemisch von Fettsäuren und Wachsalkoholen wird durch wiederholtes Kochen mit Wasser gewaschen und hierauf mit verdünnter wäßriger Alkalilauge, welche bis zur schwach alkalischen Reaktion zugefügt wird, erwärmt. Nach dem Erkalten können die Wachsalkohole und die etwa vorhandenen Kohlenwasserstoffe aus der Seifenlösung ausgeäthert werden, aus welcher dann die Fettsäuren in der früher beschriebenen Weise abgeschieden werden.

Trennung der wasserlöslichen, flüchtigen von den wasserunlöslichen, nicht flüchtigen Fettsäuren.

Von der mit verdünnter Schwefelsäure zersetzten Seifenlösung werden die unlöslichen Fettsäuren, falls sie fest sind, abgehoben und noch öfters mit Wasser ausgekocht; falls sie flüssig sind, mittels Heißwassertrichter durch ein vorher befeuchtetes Filter filtriert. Die gesammelten, die leicht löslichen Fettsäuren enthaltenden Lösungen werden wiederholt ausgeäthert; nunmehr wird der Äther abdestilliert; hierbei verbleiben die leicht löslichen Fettsäuren im Rückstande. Die schwer löslichen Fettsäuren verbleiben der Hauptmenge nach bei den unlöslichen. Die leicht löslichen Fettsäuren

können, da sie mit Wasserdampf flüchtig sind, mit dessen Hilfe aus den rückständigen, unlöslichen Fettsäuren abdestilliert werden. Aus den Destillaten werden die schwer löslichen Fettsäuren gleichfalls ausgeäthert und der nach dem Abdestillieren des Äthers erhaltene Rückstand mit dem früher erhaltenen Rückstand vereinigt. Die unlöslichen Fettsäuren werden abermals filtriert und können, nachdem sie im Vakuum getrocknet worden sind, nach speziellen bei der Besprechung der gesättigten und ungesättigten Fettsäuren angeführten Methoden voneinander getrennt werden.

Trennung der wasserlöslichen Fettsäuren voneinander.

Eine möglichst weitgehende Trennung der wasserlöslichen Fettsäuren voneinander ist nur mit Benutzung ihrer verschiedenen Stärke den Basen gegenüber möglich.

Je geringer das Molekulargewicht der Säure ist, um so stärker ist sie. Hat man demnach ein Gemisch von Fettsäuren, so wird bei Hinzufügung einer ungenügenden Menge von Alkali (etwa die Hälfte oder ein Drittel der zur vollständigen Neutralisation benötigten) eine Selektion stattfinden. Die niedrigeren Glieder werden neutralisiert, die höheren bleiben frei; man kann nun die höheren Fettsäuren abdestillieren oder mit Wasserdampf übertreiben. Die fraktionierte Destillation allein reicht zur Trennung der Säuren häufig nicht aus, da deren Siedepunkte bei den Homologen nur wenig differieren. Man muß in solchen Fällen kombinierte Methoden anwenden.

Destillation der Fettsäuren.

Hat man Fettsäuren zu destillieren, so ist es vorteilhafter, statt unter gewöhnlichem Luftdrucke diese Operation unter vermindertem Drucke vorzunehmen, denn die Erfahrung hat gelehrt, daß sich hierbei die Fettsäuren weniger zersetzen, sei es, weil ein geringerer Druck ihrer Dampfentwicklung entgegenwirkt, oder weil der Sauerstoff der Luft abwesend ist. Dies gilt insbesondere für Säuren mit ungesättigten Molekularkomplexen.

Bezüglich der Grenze der Destillationsfähigkeit unter vermindertem Drucke sei festgestellt, daß alle gesättigten Säuren bis einschließlich C_{20} und selbst die höheren, ungesättigten Fettsäuren, wie Ölsäure, Linolsäure usw., bei vermindertem Drucke destillierbar sind.



Destillation im Vakuum des Kathodenlichts.

Da es mittels der in Laboratorien gewöhnlich benutzten Evakuierungsmethoden nicht gelingt, alle Fettsäuren und viele ihrer Ester unzersetzt zu destillieren, außerdem das Bild nicht das gleiche ist, wie das durch Destillation in einem fast vollständigen Vakuum gewonnene, so war es eine dankenswerte Aufgabe, als Krafft und Weilandt es unternahmen, einen sinnreichen Apparat herzustellen, der selbst weitgehenden Anforderungen an Handlichkeit Genüge leistet und gestattet, hoch- und schwersiedende Körper im Vakuum des Kathodenlichts zu destillieren.[1])

Als Evakuierungsapparat wird die Babosche Pumpe benützt, welche eine Kombination der gewöhnlichen Wasserluftpumpe mit der Sprengelschen Quecksilberluftpumpe vorstellt. Krafft und Weilandt beschreiben diesen Apparat, in der Modifikation, wie er für die Zwecke der Fettchemie benützt wurde, folgendermaßen:

„Die eigentliche Pumpe besteht aus einem System ineinandergeschobener (bei dem älteren Baboschen Modell nebeneinander aufgestellter) Glasröhren *G* und dem Steigrohr *A*, in welchem das herabgefallene Quecksilber von der bei *q* (durch die Wasserluftpumpe) eingesaugten Luft stets wieder in die Höhe gehoben wird. Sie arbeitet nach Einstellung einiger Hähne völlig selbsttätig. Die Glasröhren werden teils durch die schraffiert angedeuteten Kautschukschläuche (mit Draht verbunden, wo Quecksilberdruck vorhanden ist), teils durch (in der Figur nicht angedeutete) bei *b* befindliche Einbuchtungen der äußersten Glasröhre, in der zentrierten Stellung erhalten, welche aus den Figuren ersichtlich ist.

In die aufgestellte Pumpe gießt man bei *o* die erforderliche Menge Quecksilber (etwa 600—650 g), welches durch eine trichterförmige Erweiterung in der (von außen) zweiten Röhre hinabfällt und nach *c* gelangt, ohne daß merkliche Luftmengen durch die ziemlich hochstehende Quecksilbersäule mit hinuntergesaugt werden können. Von *c* steigt, sowohl beim Füllen, wie auch hernach beim Gebrauch, das Quecksilber in den Raum zwischen der dritten und der vierten (innersten eigentlichen Fall-) Röhre empor, tritt zuletzt in die Fallröhre selbst und reißt dabei aus dem überstehenden (Vakuum-) Raume die Luft oder Gase mit hinunter.

Der innersten Fallröhre (Sprengel-Pumpe) kommt dabei nur

---

[1]) Vgl. Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch., 1896, pag. 1316 u. f., 2240 u. f.; Krafft und Dyes ibid. 1895, pag. 2584 u. f.



die Aufgabe zu, den Druck — der im Gesamtapparat und in den zu evakuierenden Anschlüssen durch die bei *o* angefügte Wasserluftpumpe beim Gebrauch von vorherein bereits auf z. B. 15 mm gebracht worden ist — noch weiter auf 1—0 mm zu erniedrigen; und da die Sprengel-Pumpe demnach nur einen äußeren Druck von zirka 1,5 cm zu überwinden hat, kann sie sehr kurz, mit einer Länge von nur 3—4 dm, genommen werden. Dieser Umstand bedingt die geringe Höhe und große Bequemlichkeit der ganzen Pumpe.

Das in der Fallröhre unter Mitreißen von Luft resp. Gasen hinabgestürzte Quecksilber trennt sich bei *a* von den ersteren, die auf leicht ersichtliche Weise nach *o* gelangen und dort beständig durch die Wasserluftpumpe abgesaugt werden.

Das Quecksilber fällt dagegen weiter, passiert bei *E* ungehindert ein nur nach oben sich schließendes Kugelventil, füllt die Biegung *m* und die, mit einem umbundenen Kautschukschlauch daran angeschlossene Steigröhre *A*. Beim Gebrauch wird der Lufthahn *q* so weit geöffnet, daß die durch ihn eintretende und sofort von der Wasserluftpumpe durch *A* nach *o* abgesaugte Luft alle 1 bis 2 Sekunden eine Quecksilbersäule in der Steigröhre *A* mit emporhebt. Das gehobene Quecksilber fällt bei *h*, in Tropfen zerteilt, wieder durch den oberen Glastrichter *D* in das konzentrische innere Röhrensystem, und wird auf dem bereits beschriebenen Wege alsbald wieder luftfrei der innersten Fallröhre zugeführt. So passiert dieselbe geringe Quecksilbermenge stunden- und tagelang immer wieder die dergestalt stetig wirkende Sprengel-Pumpe.

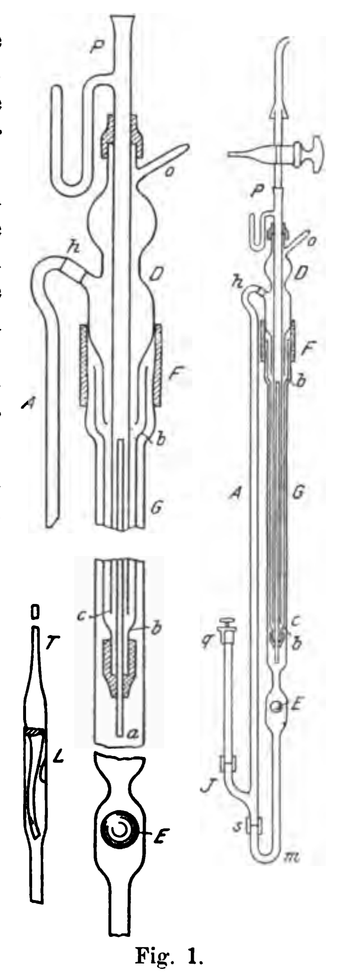


Fig. 1.

Das Ventil bei *E* verhindert dort ein Zurückdrängen des Quecksilbers durch die bei *q* beständig eintretende Luft. Selbstverständlich kann man bei *q* statt der gewöhnlichen feuchten Luft auch eine durch Trockenröhren passierte in die Quecksilberpumpe eintreten lassen; um Staub zurückzuhalten, füllt man die Röhre

von q bis J mit Watte. Um das Verhältnis von Quecksilber und mitgerissener Luft in der Fallröhre möglichst zu regulieren, gibt man dem oberen Ende der Fallröhre die separat in fast natürlicher Größe abgebildete Einrichtung. Das Quecksilber tritt durch die seitliche, ziemlich weite Öffnung L in die Fallröhre ein und die letzte Luft aus dem Vakuum wird durch das feine aufgesetzte Röhrchen T abgesaugt. Die Fallröhre hat sich als der zerbrechlichste Teil des Apparates erwiesen, weil sie den beständigen Quecksilberstößen ausgesetzt ist; sie läßt sich aber nötigenfalls in wenigen Minuten durch ein Reservestück ersetzen. Die zu evakuierenden Apparate fügt man mittels eines Schliffs, den man auch mit Watte füllt, bei P an. Im Aufsatzstück befindet sich ein Dreiwegehahn, der entweder die Pumpe und die Apparate miteinander verbindet und von der äußeren Luft absperrt, oder einen dieser Räume verschließt und den anderen mit der äußeren Atmosphäre verbindet. Beim Abstellen der Wasserquecksilberluftpumpe schließt man einfach einen zwischen o und die Wasserluftpumpe eingeschalteten Glashahn, und während das Röhrensystem, anfangs noch teilweise evakuiert, bei q immer träger Luft einsaugt, um dann bald von selbst stillzustehen, hat man, zur Vermeidung von Aufwärtsschleudern des Quecksilbers in der Sprengelpumpe, vermittelst des Dreiwegehahns dafür zu sorgen, daß langsam von oben auch in die innerste Fallröhre Luft einströmt.

Frisch gefüllt braucht die Pumpe infolge ihrer Selbsttrocknung mitunter Stunden, um auf 1—0 mm zu gelangen; später kommt man zum gleichen Ziele in $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde. Bei genügender Leistung der Wasserluftpumpe und raschem Aufsaugen des Quecksilbers in A ist ein Zurückschnellen des Quecksilbers in der innersten Fallröhre nie zu befürchten."

Diese Pumpe wird nun mit einem Destillierapparate verbunden, welcher aus einem gewöhnlichen Destillierkolben von 15 ccm Inhalt nebst Vorlage besteht. Da bei nahezu vollkommenem Vakuum die gewöhnlichen Vakuummeter versagen, wird zwischen Destillierapparat und Pumpe eine Hittorfsche Röhre eingeschaltet, welche in einfacher Weise aus zylindrischen 6 cm langen und 2 cm weiten Glasröhren, in die man in Scheibchen endigende Platinelektroden in einer Distanz von 3 cm einschmilzt, hergestellt werden kann. Die Elektroden werden mit einem Bunsenelement und dazwischen geschaltetem, kleinen Funkeninduktor verbunden. Die Anordnung des ganzen Apparates zeigt die nebenstehende Figur.

Das Thermometer wird so eingesetzt, daß es sich 20—30 mm

über der siedenden Flüssigkeit befindet, so daß über der Quecksilberkugel bis zum Abflußrohr eine Dampfsäule von 25—30 mm Höhe ist und die Dämpfe noch weitere 35—40 mm hoch steigen können. Der Destillierkolben ist durch Schliff an ein *U*-Rohr befestigt, an welches seinerseits die Hittorfsche Röhre angeschmolzen ist. Die Hähne der Pumpe selbst werden am zweckmäßigsten mit einem Gemenge von Lanolin und raffiniertem, weißen Wachse (im Verhältnisse 1:2) geschmiert, da alle anderen Fette selbst im Vakuum flüchtig sind und gute Dichtung der Hähne zum Gelingen der Operation wesentlich beiträgt. Zweckmäßig ist es, die Pumpe selbst mit einem Vakuummeter, welches die regelmäßige Funktion derselben konstatieren läßt, zu verbinden.

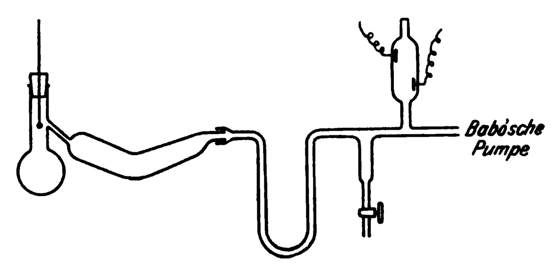


Fig. 2. Apparat zur Destillation im Vakuum des Kathodenlichtes.

Die Vorlage wird durch Auflegen nassen Fließpapiers und durch Eis gekühlt. Außerdem wird in die Vorlage — um das Übergehen von Dämpfen in die Pumpe zu vermeiden und damit auch den Druck auf ein Minimum zu reduzieren — von vornherein eine kleine Substanzmenge gegeben, damit dieselbe nach der Verflüchtigung die Wände der Vorlage mit einer dünnen Schichte überziehe und auf Dampfspuren eine größere Attraktion als die Glaswände selbst ausübe.

In den Destillierapparat wurden 3—4 g der Substanz eingefüllt, evakuiert und, sobald sich in der Hittorfschen Röhre das apfelgrüne Kathodenlicht an den Wänden des Glases zeigte, die Destillation entweder in einem Bade Woodscher Legierung oder über direkter Flamme begonnen, möglichst rasch fortgesetzt und beendigt, sobald noch etwa 1 g Substanz im Kolben vorhanden war."

Auf diese Weise wurde Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure, Ölsäure, Elaïdinsäure, Erukasäure, Brassidinsäure destilliert. Der Apparat ermöglicht sogar die Destillation von Fettsäureglyzeriden.

Einen anderen Apparat, der es gestattet, im absoluten Vakuum

4*

zu destillieren, und der dabei den Vorteil hat, weniger gebrechlich und ohne Quecksilber hantierbar zu sein, beschreibt Krafft[1]) folgendermaßen:

„Füllt man einen durch gefettete Schliffe und Hähne vollkommen luftdicht verschlossenen Apparat, nachdem man ihn zunächst mittels einer Wasserstrahlpumpe möglichst entleert hat, zur Verdrängung der darin befindlichen und an den Wänden absorbierten Luft, etwa viermal mit Kohlendioxyd und pumpt dabei jedesmal mit der Wasserstrahlpumpe wieder bis auf 15 bis 20 mm aus, dann kann man schließlich das noch vorhandene verdünnte und fast luftfreie Kohlendioxyd durch 50prozentige Kalilauge rasch entfernen und den Wasserdampf durch Abkühlung der Kalilauge vermittelst Eiskochsalzmischung, ganz vollständig durch festes Kohlendioxyd und Äther, kondensieren. Man erhält so in kleineren und größeren Apparaten das Vakuum des Kathodenlichts, aus dem sich die Kalilauge durch Schließen eines Hahnes wieder ausschalten läßt. Das Verfahren führt ohne Vorarbeit durch eine Wasserluftpumpe nicht zum Ziel, denn nach unseren Erfahrungen gibt es kein Kohlendioxyd, das ohne Verdünnung von 760 mm auf zirka 15 mm und gleichzeitige Entfernung von zirka 98 % der beigemengten Verunreinigungen imstande wäre, ein Kathodenvakuum zu liefern.

Die beigegebene Figur (Fig. 3) zeigt eine der von uns benutzten Apparaturen. Aus dem Kohlendioxydentwickler *AB* entweicht beim Öffnen des Hahnes *C* Gas aus verdünnter Schwefelsäure und geschmolzenem Natriumkaliumkarbonat, das meistens nicht getrocknet zu werden braucht und rasch den bereits auf zirka 15 mm entleerten Apparat anfüllt. In engen Teilen desselben, die nach oben gerichtet und geschlossen sind, verdrängt das Kohlendioxyd nur dann die Luft leicht, wenn man an deren Enden sich befindende Hähne vorübergehend öffnet (*U* und *L*). Nachdem der ganze Apparat mindestens viermal mit Kohlendioxyd gefüllt und dieses wieder bis auf einen Druck von 15 mm entfernt worden ist, füllt man das Gefäß *F* durch die Trichterröhre *T* teilweise mit frisch ausgekochter, konzentrierter Kalilauge, welche das noch vorhandene, stark verdünnte Kohlendioxyd rasch absorbiert. Das Vakuum wird kontrolliert durch ein abgekürztes Manometer *D* und ein Hittorf-Rohr *E*, welches letztere nach Abkühlung des Gefäßes *F* durch eine Kältemischung verschwindendes, violettes Licht, bei Abkühlung durch festes Kohlendioxyd und Äther, die man auch an *G* vornehmen kann, dagegen

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1904, S. 95.



grünes Kathodenlicht zeigt. Ein Siphon mit flüssigem Kohlendioxyd reicht zur Kühlung bei 10—12 größeren Operationen aus.

Das Evakuieren selbst geräumiger Apparate bis zum Auftreten des Kathodenlichts in *E* nimmt nur 15—30 Minuten in Anspruch, wenn man das jedesmalige Auspumpen des Kohlendioxyds durch ein Vakuumreservoir *V* unterstützt. Dieses evakuiert man bis auf zirka 20 mm immer zwischendurch, während der Apparat gleichzeitig wieder mit Kohlendioxyd aus dem Entwickler *AB* (bei sehr großen Gefäßen aus einem Siphon) sich füllt. Dann

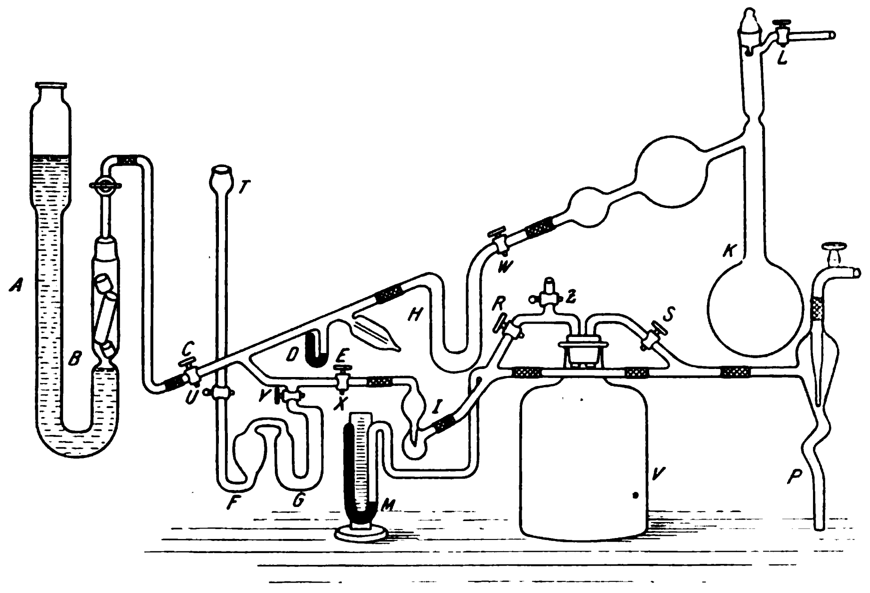


Fig. 3.

saugt man das Kohlendioxyd anfangs zugleich durch das Vakuumreservoir und die Wasserstrahlpumpe ab, schaltet aber das erstere durch Schließen der beiden Hähne *R* und *S* sofort aus, wenn man ein Nachlassen seiner Wirksamkeit am Manometer *M* bemerkt, und evakuiert weiter auf 15—20 mm mittels der Wasserstrahlpumpe allein.

Vor Abstellen der Wasserluftpumpe *P* schließt man den Hahn *X* und öffnet *Z*; das kleine Quecksilberventil *I* verhindert vorher jeden Rücktritt von Gas in den inneren Apparat.

Der vollkommen luftdichte Zusammenhalt eines Apparates an den Schliffstellen läßt sich gegen stärkere Erschütterungen dadurch sichern, daß man an die Glasröhren zu beiden Seiten

eines jeden Schliffes kleine Glashaken anschmilzt und über diese elastische Gummiringe spannt.

Ein solcher Apparat hält im Sommer das Vakuum des Kathodenlichts stunden-, ja tagelang.

Die bei Destillationen oder Sublimationen in diesem Apparat gemachten Beobachtungen stimmten bei gleich gutem Vakuum natürlich mit denjenigen überein, bei welchen die Quecksilberpumpe gedient hatte. Bei wiederholter Benutzung der Apparatur habe ich indessen die Erfahrung gemacht, daß der auf beide Methoden eingeübte Arbeiter bei kleineren Operationen die Quecksilberpumpe vorzieht. Verursacht doch, wie bemerkt, diese letztere nicht viel mehr Arbeit, als jede Wasserstrahlpumpe."

Die Methoden, wie die gesättigten von den ungesättigten Fettsäuren und diese wieder unter sich auf rein chemischem Wege getrennt werden, sind in den speziellen Kapiteln näher beschrieben, desgleichen die Ermittelung der Konstitution.

Ermittlung der Basizität der Säure.

Will man sich im allgemeinen Gewißheit darüber verschaffen, ob eine Säure, welche mehr als 2 Sauerstoffatome hat, einbasisch oder mehrbasisch ist, so verfährt man zweckmäßig nach der Methode von Fuchs.[1]) Man stellt sich eine Natriumhydrosulfidlösung her, indem man eine Natronlösung mit Schwefelwasserstoff soweit sättigt, und trägt in diese Lösung eine gewogene Menge Säure ein. Die Reaktion findet nach der Gleichung

$$RCOOH + NaHS = RCOONa + H_2S$$

statt, wobei eben nur der Karboxylwasserstoff zur Schwefelwasserstoffbildung herangezogen wird. Ermittelt man nun die Menge des entwickelten Schwefelwasserstoffes durch Volumetrie, so gibt sie ein Maß für die Basizität der Säure ab. Die experimentelle Grundlage dieser Reaktion bezüglich der höheren Fettsäuren bedarf jedoch noch einer Sicherstellung.

---

[1]) Monatshefte f. Chemie Bd. 9, S. 1135.

Gesättigte, einbasische Fettsäuren.

$C_n H_{2n+1} COOH$.

Von den gesättigten, einbasischen Fettsäuren sind nur folgende in Fetten aufgefunden worden:

Essigsäure $CH_3 COOH$
Buttersäure $CH_3 (CH_2)_2 COOH$
Isobuttersäure $(CH_3)_2 CH . COOH$
Isovaleriansäure $C_4 H_9 COOH$
Kapronsäure $C_5 H_{11} COOH$
Kaprylsäure $C_7 H_{15} COOH$
Kaprinsäure $C_{11} H_{23} COOH$
Laurinsäure $C_{11} H_{23} COOH$
Ficocerylsäure $C_{12} H_{25} COOH$
Myristinsäure $C_{13} H_{27} COOH$
Palmitinsäure $C_{15} H_{31} COOH$
Daturinsäure $C_{16} H_{43} COOH$
Stearinsäure $C_{17} H_{35} COOH$
Arachinsäure $C_{19} H_{39} COOH$
Behensäure $C_{21} H_{43} COOH$
Lignocerinsäure $C_{23} H_{47} COOH$
Karnaubasäure $C_{23} H_{47} COOH$
Pisangcerylsäure $C_{23} H_{47} COOH$
Hyänasäure $C_{24} H_{49} COOH$
Cerotinsäure $C_{25} H_{51} COOH$
Melissinsäure $C_{29} H_{59} COOH$
Psyllostearinsäure $C_{32} H_{65} COOH$

Wie die Erfahrung gelehrt hat, überwiegen die Fettsäuren mit gerader Kohlenstoffzahl, während die mit ungerader Kohlenstoffzahl nur sehr selten vorkommen. Ja, es ist sogar wahrscheinlich, daß in den Fetten überhaupt nur Säuren mit gerader Kohlenstoffzahl vorhanden sind, da die wenigen Säuren mit ungerader Kohlenstoffzahl nicht genügend sicher charakterisiert sind. — Am häufigsten sind in Fetten Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, weniger häufig Buttersäure, Daturinsäure und Arachinsäure anzutreffen. In Wachsen kommen die Karnaubasäure, Cerotinsäure und Melissinsäure vor.

Bau der gesättigten, einbasischen Fettsäuren.

Da die Elementaranalyse, sowie die Molekulargewichtsbestimmung nichts über die Struktur der Fettsäuren verrät, so war es seit den Arbeiten Chevreuls, Berthollets und Würtz', welche die Chemie der Fettsäuren überhaupt erst erschlossen,

ungewiß, welchen Bau die in den Fetten gefundenen Fettsäuren besitzen. Zwar vermutete man aus Regelmäßigkeiten des Schmelz- und Siedepunktes, welche auch in anderen homologen Reihen auftreten, daß die Kette der Fettsäuren geradlinig sei, daß keine Seitenketten vorhanden seien. Allein erst Krafft gebührt das Verdienst, durch eine Reihe klassischer Arbeiten den direkten experimentellen Beweis für die normale Struktur der Fettsäuren erbracht zu haben. Die Methoden, welcher sich Krafft bediente, beruhen auf folgenden Grundlagen:

1. Destilliert man ein fettsaures Salz mit einem essigsauren Salz (man wählt am besten die Baryumsalze), so reagieren beide Salze unter Neubildung eines Ketones:

$$C_nH_{2n+1}\,|COOba + baO|\,OCCH_3 = BaCO_3 + C_nH_{2n+1}\,.\,COCH_3\,.$$

Das neugebildete Keton läßt sich auch in folgender Form schreiben:

$$CH_3COCH_2\,.\,C_{n-1}H_{2n-1}\,.$$

2. Dieses Keton läßt sich durch Oxydation mit Chromsäuregemisch, wie folgt, spalten:

$$CH_3CO(HCH)C_{n-1}H_{2n-1} + O_3 = CH_3COOH + C_{n-1}H_{2n-1}COOH.$$

Die abgespaltene Säure $C_{n-1}H_{2n-1}COOH$ unterscheidet sich von der Ausgangssäure nur durch den Mindergehalt von CH_2, ist also das nächst niedere Glied der homologen Reihe. Sie läßt sich wieder in das Baryumsalz umwandeln, durch dieses hindurch in ein Keton mit der nächst höheren Kohlenstoffzahl überführen und dieses kann wieder in Essigsäure und die nächst niedrige homologe Säure gespalten werden; Krafft gelang es auf diese Weise, die Stearinsäure unter Gewinnung folgender Zwischenprodukte bis zur Nonylsäure abzubauen.

Stearinsäure	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	→	$CH_3(CH_2)_{16}COCH_3$
Margarinsäure	$CH_3(CH_2)_{15}COOH$	← →	$CH_3(CH_2)_{15}COCH_3$
Palmitinsäure	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	← →	$CH_3(CH_2)_{14}COCH_3$
Pentadekylsäure	$CH_3(CH_2)_{13}COOH$	← →	$CH_3(CH_2)_{13}COCH_3$
Myristinsäure	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$	← →	$CH_3(CH_2)_{12}COCH_3$
Tridekylsäure	$CH_3(CH_2)_{11}COOH$	← →	$CH_3(CH_2)_{11}COCH_3$
Laurinsäure	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	← →	$CH_3(CH_2)_{10}COCH_3$
Undekylsäure	$CH_3(CH_2)_9\ COOH$	← →	$CH_3(CH_2)_9\ COCH_3$
Kaprinsäure	$CH_3(CH_2)_8\ COOH$	← →	$CH_3(CH_2)_8\ COCH_3$
Nonylsäure	$CH_3(CH_2)_7\ COOH$	←	

Die Nonylsäure ist aber eine Säure mit normaler Struktur, was Lieben, Rossi und Janecek[1]) durch den synthetischen Aufbau dieser Säure aus Methylalkohol bewiesen hatten und zwar auf folgende Weise:

Die Alkohole gehen durch Jod und Phosphor leicht in die primären Jodide über:

$$C_n H_{2n+1} OH \longrightarrow C_n H_{2n+1} J$$

Die Jodide wieder lassen sich durch Cyansilber in die korrespondierenden Cyanide überführen:

$$C_n H_{2n+1} J \longrightarrow C_n H_{2n+1} CN$$

Die Cyanide gehen durch Mineralsäuren in Fettsäuren mit gleicher Kohlenstoffzahl unter Abspaltung von Ammoniak über:

$$C_n H_{2n+1} C \,|\, N + \begin{matrix} H \,|\, O \,|\, H \\ H \,|\, O \; H \end{matrix} = C_n H_{2n+1} COOH + NH_3$$

Diese Säuren lassen sich ihrerseits zu Aldehyden und Alkoholen von gleicher Kohlenstoffzahl reduzieren,

$$C_n H_{2n+1} COOH + 2 H_2 = C_n H_{2n+1} CH_2 OH + H_2 O$$

so daß der schließlich resultierende Alkohol durch den Mehrgehalt einer CH_2-Gruppe vom Ausgangsalkohol unterschieden ist.

Hierdurch war es möglich, vom Methylalkohol bis zur Nonylsäure zu gelangen.

Der Gang des synthetischen Aufbaues geht aus der nachfolgenden Zusammenstellung hervor:

Methylalkohol	→	**Methyljodid**	→	**Methylcyanid**	→	**Essigsäure**	→	**Acetaldehyd** ←┐
CH_3OH		CH_3J		CH_3CN		CH_3COOH		CH_3COH
Äthylalkohol	→	**Äthyljodid**	→	**Äthylcyanid**	→	**Propionsäure.**	→	**Propylaldehyd** ←┐
CH_3 CH_2OH		CH_3 CH_2J		CH_3 CH_2CN		CH_3 CH_2 $COOH$		CH_3 CH_2 COH
Propionalkohol	→	**Propyljodid**	→	**Propylcyanid**	→	**Buttersäure**	→	**n-Butyraldehyd** ←┐
$CH_3CH_2CH_2OH$		$CH_3CH_2CH_2J$		$CH_3CH_2CH_2CN$		$CH_3(CH_2)_2COOH$		$CH_3(CH_2)_2COH$
n-Butylalkohol	→	**n-Butyljodid**	→	**n-Butylcyanid**	→	**n-Valeriansäure**	→	**n-Valeraldehyd** ←┐
$CH_3(CH_2)_2CH_2OH$		$CH_3(CH_2)_2CH_2J$		$CH_3(CH_2)_2CH_2CN$		$CH_3(CH_2)_3COOH$		$CH_3(CH_2)_3COH$
n-Amylalkohol	→	**n-Amyljodid**	→	**n-Amylcyanid**	→	**n-Kapronsäure**	→	**n-Kapronaldehyd** ←┐
$CH_3(CH_2)_3CH_2OH$		$CH_3(CH_2)_3CH_2J$		$CH_3(CH_2)_3CH_2CN$		$CH_3(CH_2)_4COOH$		$CH_3(CH_2)_4COH$
n-Kapronalkohol	→	**Kapronyljodid**	→	**n-Kapronylcyanid**	→	**n-Heptylsäure**	→	**n-Heptylaldehyd** ←┐
$CH_3(CH_2)_4CH_2OH$		$CH_3(CH_2)_4CH_2J$		$CH_3(CH_2)_4CH_2CN$		$CH_3(CH_2)_5COOH$		$CH_3(CH_2)_5COH$
n-Heptylalkohol	→	**n-Heptyljodid**	→	**n-Heptylcyanid**	→	**n-Caprylsäure**	→	**n-Oktylaldehyd** ←┐
$CH_3(CH_2)_5CH_2OH$		$CH_3(CH_2)_5CH_2J$		$CH_3(CH_2)_5CH_2CN$		$CH_3(CH_2)_6COOH$		$CH_3(CH_2)_6COH$
n-Oktylalkohol	→	**n-Oktyljodid**	→	**n-Oktylcyanid**	→	**n-Nonylsäure**		
$CH_3(CH_2)_6CH_2OH$		$CH_3(CH_2)_6CH_2J$		$CH_3(CH_2)_6CH_2CN$		$CH_3(CH_2)_7COOH$		

[1]) Ann. Bd. 187, S. 126.

Da die synthetisch aus Methylalkohol gewonnene Nonylsäure mit der durch Abbau aus Stearinsäure gewonnenen Nonylsäure identisch ist, so ist damit auch die normale Struktur der Stearinsäure bewiesen. Da ferner die durch Abbau gewonnene Palmitinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure und Kaprinsäure mit den aus den natürlichen Fetten isolierten, entsprechenden Säuren in allen Kennzeichen ebenfalls übereinstimmt, so ist damit auch die normale Struktur aller dieser Säuren erwiesen.

Eine zweite Art der Beweisführung war mit Hilfe einer von A. W. Hofmann entdeckten Reaktion möglich.

Säureamide reagieren mit Brom und Kalilauge unter Bildung von Bromamiden:

$$C_n H_{2n+1} CONH_2 + Br_2 + KOH = C_n H_{2n+1} CONHBr + KBr + H_2O$$

Die Bromamide gehen mit Kalilauge weiter in die um ein Kohlenstoffatom ärmeren Amine über:

$$C_n H_{2n+1} CONHBr + 3 KOH = K_2CO_3 + H_2O + C_n H_{2n+1} NH_2 + KBr$$

Läßt man auf Amine abermals Brom und Alkalilauge einwirken, so entstehen Bromamine:

$$C_{n-1} H_{2n-1} CH_2 NH_2 + 2 Br_2 + 2 KOH = C_{n-1} H_{2n-1} CH_2 NBr_2 + 2 KBr + 2 H_2O$$

Die Bromamine gehen unter weiterer Einwirkung von Alkalilauge in Nitrile über:

$$C_{n-1} H_{2n-1} CH_2 NBr_2 + 2 KOH = C_{n-1} H_{2n-1} CN + 2 KBr + 2 H_2O$$

Vergleicht man das Ausgangsmaterial $C_n H_{2n+1} CONH_2$ mit dem schließlichen Reaktionsprodukt $C_{n-1} H_{2n-1} CN$, so ist daraus ersichtlich, daß das Nitril um ein Kohlenstoffatom ärmer ist. Auf diese Weise[1] ist es gelungen, die Nonylsäure bis zur Valeriansäure abzubauen. Der Verlauf des Abbaues ist aus der nachfolgenden Zusammenstellung zu ersehen:

Nonylsäure $C_8H_{17}COOH$	→ Nonylamid $C_8H_{17}CONH_2$	→ Oktylamin $C_8H_{17}NH_2$	→ Oktylnitril $C_7H_{15}CN$	←
Kaprylsäure $C_7H_{15}COOH$	→ Kaprylamid $C_7H_{15}CONH_2$	→ Heptylamin $C_7H_{15}NH_2$	→ Heptylnitril $C_6H_{13}CN$	←
Heptylsäure $C_6H_{13}COOH$	→ Heptylamid $C_6H_{13}CONH_2$	→ Kapronylamin $C_6H_{13}NH_2$	→ Kapronylnitril $C_5H_{11}CN$	←
Kapronsäure $C_5H_{11}COOH$	→ Kapronamid $C_5H_{11}CONH_2$	→ Amylamin $C_5H_{11}NH_2$	→ Amylnitril C_4H_9CN	←
Valeriansäure C_4H_9COOH				

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 19, S. 14 u. 33.

Damit war die normale Struktur der Fettsäuren bestätigt.

Die gesättigten Fettsäuren sind bis zur Kapronsäure $C_6H_{12}O_2$ flüssig, von der Kaprylsäure $C_8H_{16}O_2$ an sind sie fest. Die höheren Fettsäuren fühlen sich schlüpfrig fettig an. Ihre Dichte ist von der Buttersäure $C_4H_8O_2$ an durchaus geringer als 1. Sie nimmt mit wachsendem Kohlenstoffgehalte ab.

Schmelz- und Erstarrungspunkte der Fettsäuren.

Dieselben sind aus der nachfolgenden Tabelle ersichtlich.

Tabelle der Schmelz- und Erstarrungspunkte der normalen, gesättigten, aliphatischen Säuren.

Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$		Schmelzpunkt °C.	Erstarrungspunkt °C.
Ameisensäure	C_1	8·6	—
Essigsäure	C_2	17·7	17·5
Propionsäure	C_3	—23	—
Buttersäure	C_4	— 6·5	—19
Valeriansäure	C_5	— 20	—
Kapronsäure	C_6	—1·5	—8
Heptylsäure	C_7	— 10·5	—
Kaprylsäure	C_8	16·5	12
Nonylsäure	C_9	12·5	—
Kaprinsäure	C_{10}	31·4	—
Undekylsäure	C_{11}	28·5	—
Laurinsäure	C_{12}	43·6	—
Tridekylsäure	C_{13}	40·5	—
Myristinsäure	C_{14}	53·8	—
Pentadekylsäure	C_{15}	51	—
Palmitinsäure	C_{16}	62·62	62·6
Margarinsäure	C_{17}	59·8	—
Stearinsäure	C_{18}	71·5	69·3
Arachinsäure	C_{20}	77	77
Behensäure	C_{22}	83—84	77—79
Lignocerinsäure	C_{24}	80·5	—
Cerotinsäure	C_{27}	78	—
Melissinsäure	C_{30}	91	—

Tabelle über die Differenzen der Schmelzpunkte.

Schmelzpunkte der Säuren mit gerader Kohlenstoffzahl		Differenz der Schmelzpunkte	Schmelzpunkte der Säuren mit ungerader Kohlenstoffzahl		Differenz der Schmelzpunkte
$C_8 H_{16} O_2$	$16{\cdot}5^0$	—	$C_9 H_{18} O_2$	$12{\cdot}5^0$	—
$C_{10} H_{20} O_2$	$31{\cdot}4^0$	$14{\cdot}9^0$	$C_{11} H_{22} O_2$	$28{\cdot}5^0$	$16{\cdot}0^0$
$C_{12} H_{24} O_2$	$43{\cdot}6^0$	$12{\cdot}2^0$	$C_{13} H_{26} O_2$	$40{\cdot}5^0$	$12{\cdot}0^0$
$C_{14} H_{28} O_2$	$53{\cdot}8^0$	$10{\cdot}2^0$	$C_{15} H_{30} O_2$	51^0	$10{\cdot}5^0$
$C_{16} H_{32} O_2$	$62{\cdot}6^0$	$8{\cdot}8^0$	$C_{17} H_{34} O_2$	$59{\cdot}8^0$	$8{\cdot}8^0$
$C_{18} H_{36} O_2$	$71{\cdot}5^0$	$8{\cdot}9^0$			
$C_{20} H_{40} O_2$	77^0	$5{\cdot}5^0$			
$C_{22} H_{44} O_2$	84^0	$7\,(?)^0$			
$C_{24} H_{48} O_2$	$80{\cdot}5^0$	$3{\cdot}5\,(?)^0$			

Bezüglich der Schmelzpunkte haben sich folgende Gesetze ergeben:

1. Von der Kaprylsäure an nimmt der Schmelzpunkt mit steigender Kohlenstoffzahl zu; jedoch derart, daß die Säuren mit ungerader Kohlenstoffzahl stets niedriger schmelzen, als die beiden Nachbarsäuren mit gerader Kohlenstoffzahl.

2. Die Differenz zwischen den Schmelzpunkten der Säuren mit gerader Kohlenstoffzahl, desgleichen die Differenz zwischen den Schmelzpunkten der Säuren mit ungerader Kohlenstoffzahl nimmt beim Aufsteigen in der Reihe stetig ab.

Die Erstarrungspunkte lassen sich schärfer bestimmen, als die Schmelzpunkte. Sie liegen meist niedriger als die letzteren, jedoch ist die Differenz zwischen Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt nur bei derselben Säure konstant.

Schmelz- und Erstarrungspunkte von Fettsäuregemischen.

Fettsäuren, miteinander gemischt, geben nicht das Mittel der Schmelz- oder Erstarrungspunkte, welches ihrem Mischungsverhältnisse entsprechen würde. Vielmehr findet eine gegenseitige, nur im allgemeinen regelmäßige Beeinflussung der Komponenten statt. Die allgemeine Regelmäßigkeit besteht darin, daß die Schmelzpunkte sich dem derjenigen Komponente nähern, welche in ihrem Prozentverhältnisse sehr stark vorwiegt. Oft fallen Schmelz- und Erstarrungspunkte selbst unter den Schmelzpunkt der niedrigst schmelzenden Komponente.

de Visser[1]) gibt die Erstarrungspunkte eines Gemisches von Stearinsäure und Palmitinsäure an:

Stearinsäure	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Palmitinsäure	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Erstarrungspunkte °C.	69·32	67·02	64·51	61·73	58·76	56·42	56·11	54·85	56·53	59·31	62·62

Heintz hat folgende Schmelzpunkte für ein Gemisch von Stearinsäure und Palmitinsäure angegeben:

Stearinsäure . . .	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Palmitinsäure . . .	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Schmelzpunkte °C. .	69·2	67·2	65·3	62·9	60·3	56·6	55·2	55·1	57·5	60·1	62·0

Ein Gemisch von Laurinsäure und Myristinsäure zeigt nach Heintz folgende Schmelzpunkte:

Myristinsäure . .	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Laurinsäure . .	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Schmelzpunkte °C.	53·8	51·8	49·6	46·7	43·0	37·4	36·7	35·1	38·5	41·3	43·6

Aus der graphischen Darstellung (Fig. 4) ist die Schmelzpunktkurve zu ersehen.

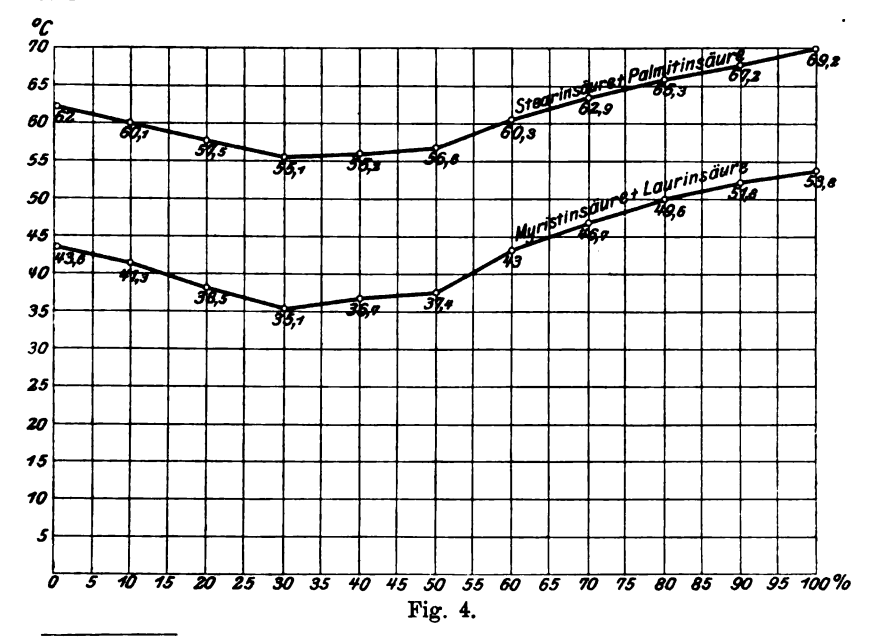


Fig. 4.

[1]) Natuur. en geneesk. Congres, Amsterdam 1895; Rec. trav. chim. Pays-Bas Bd. 17, S. 182 u. 346 (1898).

Eutektische Gemenge.

Wie viele chemische Individuen bilden auch die Fettsäuren sog. eutektische Gemenge, d. h. solche Mischungen, welche einen konstanten Schmelzpunkt haben und sich durch Umkristallisieren aus bestimmten Lösungsmitteln nicht trennen lassen, d. h. sich wie Individuen verhalten. Stearinsäure und Palmitinsäure z. B. bilden ein solches Gemenge im Verhältnisse von 47·5 % : 52·5 %; es wurde wiederholt der Irrtum begangen, dieses Gemenge als einheitliche Säure aufzufassen. Der Schmelzpunkt dieser Mischung wurde von de Visser[1]) bei 54·82° C. gefunden.

Siedepunkte der Fettsäuren.

Die aliphatischen, gesättigten Fettsäuren lassen sich einschließlich der Stearinsäure destillieren. Dabei sind die niedrigen Glieder der Reihe bis zur Kaprinsäure unter gewöhnlichem Luftdrucke unzersetzt destillierbar, von der Kaprinsäure an nur im Vakuum. Die höheren Glieder der Reihe zersetzen sich, unter gewöhnlichem Drucke destilliert, unter Bildung von Kohlenwasserstoffen.

Normale Säuren $C_nH_{2n}O_2$	Siedepunkte unter 760 mm Druck ° C.	Differenz der Siedepunkte ° C	Siedepunkte unter 100 mm Druck ° C.	Differenz der Siedepunkte ° C.	Siedepunkte unter 15 mm Druck ° C.	Differenz der Siedepunkte ° C.
Ameisensäure .	100·8	—	—	—	—	—
Essigsäure . . .	118	17·2	—	—	—	—
Propionsäure . .	140·7	22·7	—	—	—	—
Buttersäure . . .	162·5	21·8	—	—	—	—
Valeriansäure . .	185·5	23·0	—	—	—	—
Kapronsäure . .	205	19·5	—	—	—	—
Heptylsäure . . .	223	18	—	—	—	—
Kaprylsäure . .	237	14	—	—	—	—
Nonylsäure . . .	254	17	186	—	—	—
Kaprinsäure . .	270	16	201·5	15·5	153	—
Undekylsäure . .	—	—	214	12·5	—	23 = 2 × 11·5
Laurinsäure . . .	—	—	227·5	13·5	176	—
Tridekylsäure .	—	—	238·5	11·0	—	20·5 = 2 × 10·25
Myristinsäure . .	—	—	250·5	12·0	196·5	—
Pentadekylsäure	—	—	260	9·5	—	18·5 = 2 × 9·25
Palmitinsäure .	—	—	271·5	11·5	215	—
Margarinsäure .	—	—	280·5	9·0	—	17 = 2 × 8·5
Stearinsäure . .	—	—	291	10·5	232	—

Es muß hervorgehoben werden, daß die Siedepunkte wohl nicht immer exakt genug bestimmt sind. Wäre dies der Fall,

[1]) loc. cit.



so würden sich zweifellos streng gültige Gesetze ableiten lassen. Soweit jedoch die Zahlen Geltung besitzen, läßt sich erkennen, daß

1. die Siedepunkte mit zunehmendem Kohlenstoffgehalte ansteigen;

2. daß die Differenz der Siedepunkte im allgemeinen mit zunehmendem Kohlenstoffgehalte abnimmt. (Der zweite Satz ist insbesondere bei den Differenzen der Siedepunkte unter 15 mm Druck deutlich ersichtlich.)

Krafft und Weylandt[1]) destillierten Fettsäuren homologer Reihen. Sowohl der Unterschied gegenüber den bisher erzielten Vakuen, als auch die sich hieraus ergebenden Gesetzmäßigkeiten sind interessant. Die diesbezüglichen Beobachtungen sind auf der folgenden Tabelle verzeichnet:

Fettsäuren	Siedepunkt im Vakuum des Kathodenlichts °C.	Siedepunkt unter 15 mm Druck °C.	Differenz der Siedepunkte °C.
Laurinsäure	102—103	176	74
Myristinsäure	121—122	196·5	75·5
Palmitinsäure	138—139	215	77
Stearinsäure	154·5—155·5	232·5	78

Die ziemlich konstant bleibende Differenz gibt ein Mittel an die Hand, die Siedepunkte anderer Fettsäuren, deren Destillation unter Druck nicht glatt verläuft, für diesen oder umgekehrt für das Vakuum annähernd zu berechnen. Auf diese Weise berechneten Krafft und Weylandt für die Destillation im absoluten Vakuum:

für Kaprylsäure $C_8H_{16}O_2$ einen Vak.-Siedep. von zirka 60° C,
„ Kaprinsäure $C_{10}H_{20}O_2$ „ „ „ „ 81—82° C,
„ Arachinsäure $C_{20}H_{40}O_2$ „ „ „ „ 170° C.

Krafft hat ferner eine Beziehung zwischen Schmelzpunkt und Siedepunkt der Säuren im absoluten Vakuum entdeckt. Er nennt die Differenz zwischen diesen beiden Temperaturen Flüssigkeitsdauer. Aus der von ihm aufgestellten Tabelle geht hervor, daß für je eine CH_2-Gruppe dieser Wert um zirka 4·5° zunimmt.[2])

---

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. 1896, S. 1324.
[2]) Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. 1899, S. 1634.

Fettsäure	Schmelzpunkt °C.	Siedepunkt bei 0 mm Dampfsäule zirka 65 mm °C.	Flüssigkeitsdauer °C.	Differenz der Flüssigkeitsdauer für CH_2 °C.
Laurinsäure	43·6	101	57·4	
Myristinsäure	53·8	121	67·2	9·8 = 2 × 4·9
Palmitinsäure	62	138	76	8·8 = 2 × 4·4
Stearinsäure	69·4	154·5	85·1	9·1 = 2 × 4·55

Löslichkeit der Fettsäuren.

Die niederen Glieder der Fettsäurereihe sind in Wasser leicht löslich. Die Löslichkeit nimmt jedoch in dem Maße ab, in welchem der Kohlenstoffgehalt steigt, so daß die höheren Glieder in Wasser unlöslich sind. In warmem Alkohol sind alle Fettsäuren löslich, in kaltem jedoch nur teilweise. Cerotinsäure ist darin ganz unlöslich. Auch für Alkohol nimmt die Löslichkeit mit zunehmendem Kohlenstoffgehalte ab. Das gleiche gilt für Aceton. Die besten Lösungsmittel sind Schwefeläther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff; weniger gut als diese wirkt Petroläther.

Neutralisationswärme.

Gal und Werner[1]) haben die Neutralisationswärme der Fettsäuren experimentell bestimmt und dabei folgende Werte gefunden:

	Neutralisationswärme
Ameisensäure . . .	13·3 Kal.
Essigsäure	13·4 „
Propionsäure . . .	14·3 „
Buttersäure . . .	14·3 „
Valeriansäure . . .	14·4 „
Kapronsäure . . .	14·6 „

Verbrennungswärme.

Stohmann hat die Verbrennungswärmen der Ameisensäurereihe bestimmt und damit auch die gesetzmäßig konstanten Differenzen, welche aus der Homologie der Reihe folgen, festgestellt.[2])

[1]) Bull. de la soc. chimique Bd. 48, S. 801.
[2]) Vgl. Ostwald, Allgem. Chemie.

Ameisensäure	flüss.	590	Kal.	—	Kal.-Differenz
Essigsäure	„	2 133	„	1543	„
Propionsäure	„	3 679	„	1546	„
Buttersäure	„	5 227	„	1548	„
Valeriansäure	„	6 767	„	1540	„
Kapronsäure	„	8 312	„	1545	„
Kaprylsäure	„	11 400	„	2 × 1544	„
Kaprinsäure	„	14 495	„	2 × 1548	„
Laurinsäure	„	17 572	„	2 × 1539	„
Myristinsäure	„	20 646	„	2 × 1537	„
Palmitinsäure	(fest)	23 619	„	2 × 1487	„
Stearinsäure	„	26 778	„	2 × 1580	„

Gewinnung der chemisch reinen, gesättigten, nicht flüchtigen Fettsäuren.

Im allgemeinen Kapitel über „Fettsäuren" wurde angegeben, wie die mit Wasserdämpfen flüchtigen Fettsäuren voneinander und von den nichtflüchtigen Fettsäuren zu trennen sind. Es bleibt noch die Trennung der nichtflüchtigen Fettsäuren voneinander zu erörtern übrig.

Heintz hat hierfür ein Mittel angegeben,[1] welches auf der verschiedenen Löslichkeit der Magnesiumsalze in Alkohol begründet ist. Die kohlenstoffreichsten Säuren bilden die schwerstlöslichen Salze. Sie scheiden sich vorerst ab und je geringer der Kohlenstoffgehalt ist, um so leichter löslich ist das Magnesiumsalz, um so später wird es sich abscheiden.

Hat man ein Gemisch von gesättigten Fettsäuren, so löst man es in kaltem Alkohol zu einer konzentrierten Lösung. Nun setzt man soviel einer konzentrierten, wässerigen Lösung von Magnesiumacetat zu, daß nur etwa $^1/_{20}$ der Fettsäuren gefällt wird. Der Niederschlag wird gesammelt und durch Salzsäure zerlegt. Dasselbe geschieht mit einer neuen Lösung Magnesiumacetat usw. so lange, bis durch Magnesiumacetat nichts mehr gefällt wird. Diejenigen Fettsäuren, welche, aus den Magnesiasalzen befreit, annähernd gleiche Schmelzpunkte zeigen, werden vereinigt und aus Alkohol umkristallisiert. Falls nötig, wird bei jeder einzelnen Partie das gleiche Verfahren wiederholt. Da es mittels Magnesiumacetat nicht möglich ist, sämtliche Säuren auszufällen, so verfährt man nach Pébal zweckmäßig so, daß man Baryumacetat oder eine alkoholische Bleizuckerlösung statt Magnesiumacetat anwendet.

[1]) Journ. f. prakt. Chemie Bd. 66, S. 1.

Bezüglich der analytischen Behandlung der Fettsäuren muß auf die Analyse der Fette und Wachsarten von Benedikt-Ulzer verwiesen werden.

Verhalten gegen Reagentien.

Die gesättigten Fettsäuren sind gegen Reagentien ziemlich beständig. Erst bei höherer Temperatur finden tiefgehende Veränderungen statt. So z. B. zersetzen sie Metalle (beim Glühen) unter Bildung von Wasserstoff, Kohlensäure und Methankohlenwasserstoffen.[1])

Glühen mit Erdalkali (Natronkalk) wirkt je nach der Säure verschieden. Niedere Säuren zerfallen hierbei direkt in Kohlensäure und Kohlenwasserstoff

$$C_nH_{2n+1}COOH \longrightarrow C_nH_{2n+2} + CO_2.$$

Höhere Säuren bilden jedoch Ketone:

$$2C_nH_{2n+1}COOH \longrightarrow C_nH_{2n+1}CO.C_nH_{2n+1} + CO_2 + H_2O.$$

Um aus den höheren Fettsäuren zu gesättigten Kohlenwasserstoffen zu gelangen, muß man deren Barytsalze mit Natriummethylat im Vakuum destillieren:

$$(C_nH_{2n+1}CO_2)_2Ba + 2NaOCH_3 = BaCO_3 + Na_2CO_3 + 2C_nH_{2n+1}CH_3.$$

Die höheren Fettsäuren lassen sich, mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor unter Druck auf 210—240° C. erhitzt, zu Kohlenwasserstoffen reduzieren:

$$C_nH_{2n}O_2 + 6HJ = C_nH_{2n+2} + 2H_2O + 6J.$$

Krafft[2]) hat diese Methode wiederholt angewandt, um Kohlenwasserstoffe experimentell darzustellen.

Albitzky[3]) hat gezeigt, daß die Fettsäuren im allgemeinen mit der gleichen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid unter Druck auf 150—160° C. erhitzt, in Säureanhydride übergehen:

$$2C_nH_{2n+1}COOH + (CH_3CO)_2O = (C_nH_{2n+1}CO)_2O + 2CH_3COOH.$$

Auf diese Weise wurden dargestellt:

Palmitinsäureanhydrid	Smp.	55—56° C.,	Erstarrp.	56° C.,
Stearinsäureanhydrid	,,	71—77° C.,	,,	68° C.

---

[1]) Jahn (Monatshefte für Chemie Bd. 1, S. 703).
[2]) Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch., Bd. 15, S. 1689.
[3]) Journ. f. prakt. Chemie 1900, S. 98.

Buttersäure.

$CH_3(CH_2)_2COOH$.

Krp. — 19° C., Smp. — 2° bis + 2° C.

Sdp. (760 mm) 162·3° C.
(748·7 mm) 163·2° C.
(753·2 mm) 161·5°—162·5° C.

Dichte (20° C.) = 0·9587, (0° C.) = 0·9746, (161·5° C.) 0·8141.

Die Darstellung[1]) erfolgt nur durch Gärung mittels des Bacillus subtilis und zwar nach Lieben und Rossi derart, daß 5 Teile Stärke mit 60 Teilen Wasser einige Stunden gekocht und hierauf erkalten gelassen werden. Sodann werden 60 g Malz in 2 l Milch zerrührt nebst 1 kg gehacktem Fleisch und 2 kg Kreide (behufs Bindung der entstandenen Säure) hinzugefügt. Man läßt nun einige Wochen bei 25—30° C. stehen, jedenfalls solange bis sich keine Kohlensäuregasblasen mehr entwickeln. Nun filtriert man und kocht. Der in kaltem Wasser leicht, in heißem aber kaum lösliche buttersaure Kalk fällt aus, wird abfiltriert und durch konz. Salzsäure zerlegt. Die rohe Buttersäure wird nun fraktioniert destilliert. Přibram[2]) ändert das Verfahren ab, indem er den Stärkekleister mit 600 g fein zerschnittener, blutfreier Kalbsleber vermengt und das Gemenge bei 35—40° C. sich selbst überläßt. Nach einigen Stunden wird ½ kg Kreide hinzugefügt.

Nach einem anderen Prinzipe verfährt Fitz:[3]) Er übergießt 100 Teile Stärke mit 2000 Teilen Wasser von 40° C., fügt dazu 0·1 g phosphorsaures Kali, 0·02 g schwefelsaure Magnesia, 1 g Salmiak und 50 g kohlensauren Kalk. Nun wird Heu in Wasser geweicht und die abgeseihte Flüssigkeit 5 Minuten gekocht. Sie enthält den zur Gärung erforderlichen Bacillus subtilis; die Flüssigkeit wird hinzugefügt. Nach 10tägigem Stehen bei 40° C. ist die Gärung vollendet. Das Produkt enthält 1 Teil Weingeist, 34·7 Teile Buttersäure, 5·1 Teile Essigsäure und 0·33 Teile Bernsteinsäure.

Die durch Gärung gewonnene rohe Buttersäure reinigt man am besten, indem man erst fraktioniert, die zwischen 160—165° C. übergehende Fraktion in das Kalksalz überführt, dasselbe filtriert und mit heißem Wasser wäscht. Chemisch rein gewinnt man sie erst durch Herstellung des Äthylesters, Fraktionierung desselben, Verseifung mittels Kalilauge und Zerlegung des buttersauren Kalis durch Mineralsäuren.

---

[1]) Ann. f. Ch. u. Ph. Bd. 158, S. 146, cf. auch Ann. Bd. 165, S. 127.
[2]) Jahresb. Fortsch. d. Ch. 1879, S. 614.
[3]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. 11, S. 52.

Die Buttersäure ist eine Flüssigkeit von durchdringendem Geruche, welchen sie der ranzigen Butter und dem Schweiße als charakteristisches Merkmal mitteilt. Sie ist noch mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen mischbar und geht bei der Destillation mit Wasserdampf leicht und vollständig in das Destillat.

Luck[1]) trennt die Buttersäure von Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure folgendermaßen: Er stellt erst die Barytsalze her und behandelt die trockenen Barytsalze mit absol. Alkohol.

Das Butyrat wird am leichtesten gelöst, die anderen Salze bleiben im wesentlichen zurück. Indessen ist die Trennung keine vollständige.

Durch Oxydationsmittel, wie Salpetersäure, Kaliumpermanganat in saurer Lösung, Chromsäure wird sie leicht zu Essigsäure und Kohlensäure oxydiert.[2]) Mit konz. Salpetersäure gekocht, geht sie auch in Bernsteinsäure über.[2]) Interessant ist, daß eine wässerige Buttersäurelösung mit Urannitrat unter dem Einflusse des Sonnenlichtes Kohlensäure und Propan bildet. Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung bildet Oxalsäure.

Salze. Die buttersauren Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich; auch die Erdalkalisalze sind leicht löslich; doch scheidet sich das Kalksalz beim Kochen aus. Das Silbersalz kristallisiert aus heißer Lösung beim Erkalten. Das Zinksalz fällt als basisches Salz in der Hitze aus. Das Bleisalz und Quecksilberoxydulsalz ist schwer löslich.

Das Kalksalz, welches häufig zur Reinigung und charakteristischen Unterscheidung von anderen Säuren benutzt wird, ist nach der Formel $Ca(C_4H_7O_2)_2 + H_2O$ zusammengesetzt. Es kristallisiert aus heißen Lösungen in rhombischen Prismen, aus kalten Lösungen in rhombischen Blättchen. Nach Hecht[3]) lösen

100	Teile	Wasser	bei	0° C.	19·4	Teile	Calciumbutyrat
"	"	"	"	20° C.	17·56	"	"
"	"	"	"	40° C.	15·92	"	"
"	"	"	"	60° C.	15·05	"	"
"	"	"	"	65—80° C.	15·0	"	"
"	"	"	"	85° C.	15·04	"	"
"	"	"	"	100° C.	15·81	"	"

Erwähnt sei noch, daß sich die Buttersäure und deren Alkalisalze durch konz. Schwefelsäure leicht zu dem obstartig riechen-

[1]) Fres. Zeitschr. f. anal. Ch. Bd. 10, S. 185.

[2]) Berichte d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 11, S. 1053; Ann. f. Chem. u. Pharm. Bd. 148, S. 164; Ann. f. Chem. u. Pharm. Bd. 219, S. 241.

[3]) Ann. f. Chem. u. Pharm. Bd. 213, S. 72.

den Buttersäureäther verestern läßt; dieses Produkt wird im großen dargestellt und in der Likörindustrie verwendet.

Isobuttersäure.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH \cdot COOH.$$

Sdp. (760 mm) 154—155·5° C.
(750 mm) 153·5—153·8° C.

Dichte (0° C.) 0·9697, (20° C.) 0·9503, (50° C.) 0·9208, (100° C.) 0·8965.

Nach Klimont kommt Isobuttersäure in Spuren in Sesamölen vor. Als wesentlicher Bestandteil eines Fettes ist sie bis jetzt nicht aufgefunden worden.

Isovaleriansäure.

$(CH_3)_2CH.CH_2.COOH.$

Sdp. (760 mm) 173·7° C., 176·3° C., (750 mm) 175·8° C., (724 mm) 174·1° C., (650 mm) 170·4° C., (500 mm) 162·2° C., (350 mm) 151·5° C. (200 mm) 136·5° C., (50 mm) 104° C., 105·8° C., (27 mm) 90·0° C., (15 mm) 78·4° C., (11 mm) 72·4° C.

Dichte (0° C.) 0·9467, (20° C.) 0·931.

Die Isovaleriansäure wurde von Chevreul im Trane von Delphinus globiceps, sowie im Trane von Delphinus phocoena gefunden; da sie ein Zersetzungsprodukt verschiedener Eiweißkörper ist, so kommt sie auch in altem Käse vor. Sie läßt sich aus der Baldrianwurzel durch Destillation mit Wasserdampf gewinnen oder aus rohem Amylalkohol durch Oxydation mit Kaliumbichromat herstellen.

Sie ist leicht löslich in Wasser, da 100 Teile Wasser bei 20° C. 4·2 Teile Säure lösen. Desgleichen ist sie mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Sie riecht durchdringend nach faulem Käse. Ihre Alkali- und Erdalkalisalze sind in Wasser leicht löslich. Charakteristisch schwer löslich ist ihr Silbersalz.

Isobutylessigsäure.

$(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.COOH.$

Sdp. (732 mm) 199·7° C.

Dichte (20° C.) 0·925.

Chevreul fand das Glyzerid dieser Säure in der Kuhbutter[1]), Fehling und Oudemans fanden es im Kokosfette vor.[2]) Wahr-

[1]) Recherches sur les corps gras.
[2]) Ann. Bd. 53, S. 406; Jahresb. 1860, S. 322.

scheinlich entsteht sie auch manchmal bei der Oxydation von Fetten und Eiweißkörpern. Man konnte jedoch bis jetzt nicht mit Sicherheit feststellen, ob die bei diesen Prozessen auftretende Säure nicht etwa die der Isobutylessigsäure isomere, normale Kapronsäure ist.[1])

Die Isobutylessigsäure ist eine schweiß- und käseartig riechende Flüssigkeit, welche sich teilweise in Wasser löst und mit dessen Dampf vollständig und leicht destilliert. Ihre Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich. Die Erdalkalisalze sind dadurch charakterisiert, daß das Baryumsalz leichter löslich ist, als das Kalksalz.

Normale Kaprylsäure.

$CH_3(CH_2)_6COOH$.

Smp. 16·5° C.

Sdp. (761·7 mm) 236—237° C.

Dichte (0° C.) 0·9270.

Nach **Lerch** enthält die Kuhbutter[2]), nach **Fehling** das Kokosfett[3]) das Glyzerid dieser Säure. Sie entsteht auch bei der Oxydation der Ölsäure.[4]) Sie kann aus Kokosfett, in welchem sie in erheblicher Menge vorkommt, derart dargestellt werden, daß letzteres verseift, die wässerige Seifenlösung mit Schwefelsäure zerlegt und die abgeschiedenen Fettsäuren zunächst mit Wasserdampf destilliert werden. Das eventuell durch Aussalzen sich vollständig abscheidende, ölige Destillat wird fraktioniert. Um die Kaprylsäure vollständig von der Kaprinsäure zu trennen, wird die Säure mit Barythydrat gesättigt und das so gewonnene Salz aus heißem Wasser umkristallisiert. Da kaprinsaurer Baryt leichter löslich ist, kann der kaprylsaure Baryt auf diese Weise getrennt werden. Durch Zerlegen mit Salzsäure wird die Fettsäure isoliert.

Die Kaprylsäure ist die Ursache des Kokosnußgeruches. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heißem Wasser etwas löslich, da 100 Teile desselben bei 100° C. 0·25 Teile der Säure lösen.

Sie ist leicht esterifizierbar. Ihr Äthylester kommt als wesentlicher Bestandteil im Weinfuselöle vor. Daher wird sie zur Darstellung künstlichen Önanthäthers benutzt.

---

[1]) Cf. Ann. Bd. 59, S. 41; A. Bd. 70, S. 112; A. Bd. 73, S. 203; A. Bd. 64, S. 70.
[2]) Ann. Bd. 49, S. 214.
[3]) Ann. Bd. 53, S. 399.
[4]) Ann. Bd. 57, S. 63.

Ihre Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich. Ihr Calciumsalz ist jedoch schwerer löslich, als das Baryumsalz.

Kaprinsäure.

$CH_3(CH_2)_8COOH$.

Smp. 31·3—31·4° C. (Krafft)

Sdp. (760 mm) 268—270° C.; (100 mm) 199·5—200° C.

Dichte (37° C.) 0·930.

Auch den Glyzerinester dieser Säure fand Chevreul in der Kuhbutter[1]) vor, Gorgey im Kokosfette.[2]) Die freie Säure entsteht nach Redtenbacher[3]) auch bei der Destillation der Ölsäure. A. und P. Buisine ermittelten sie in den Gärungsprodukten der Wollwaschwässer. (Darstellung siehe unter Kaprylsäure.)

Die Kaprinsäure besitzt einen nicht heftigen, aber charakteristischen Bocksgeruch. Sie ist in kaltem Wasser unlöslich, in heißem schwer löslich. Mit Wasserdämpfen ist sie noch vollständig flüchtig.

Ihre Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich, die anderen Salze nahezu unlöslich.

Da sie ebenso wie die Kaprylsäure in Form von Estern im Weinfuselöle enthalten ist, so dient auch sie zur Herstellung künstlichen Önanthäthers.

Umbellulsäure.

$C_{10}H_{21}COOH$.

Smp. 21—23° C.

Sdp. (760 mm) 275—280° C.

Stillmann und O'Neill[4]) untersuchten das Fett der Fruchtkerne des amerikanischen Lorbeerbaumes (Umbellularia californica) und fanden, daß 60% des Fettes aus dem Glyzeride einer Säure $C_{11}H_{22}O_2$ bestand. Die Säure riecht schwach und schmeckt unangenehm. Sie ist in Wasser unlöslich. Ihre Konstitution ist nicht ermittelt.

---

[1]) Recherches sur les corps gras.

[2]) Ann. Bd. 66, S. 295.

[3]) Ann. Bd. 59, S. 54.

[4]) Am. chem. Journ. Bd. 4, S. 206.

Laurinsäure.

$CH_3(CH_2)_{10}COOH$.

Smp. 43·6° C.

Sdp. (100 mm) 227·5° C.

Dichte (20° C.) 0·883, (43·6° C.) 0·8750.

Marsson[1]) fand im Fette aus den Früchten des Lorbeerbaumes (Laurus nobilis), Gorgey im Kokosfette[2]) das Glyzerid dieser Säure. Außerdem wurde dasselbe gefunden von Heintz im Walrat[3]), von Sthamer in den Pichurimbohnen[4]), von Oudemans im Fette aus den Früchten von Cylicodaphne sebifera, dem sog. Fangkallak-Fette.[5]) Letzteres enthält sogar an 85% dieses Glyzerides.

Die Darstellung dieser Säure kann sowohl aus Kokosfett, wie auch aus Lorbeerfett erfolgen.

Darstellung aus Kokosfett.

Die aus dem verseiften Fette durch verdünnte Schwefelsäure abgeschiedenen Fettsäuren werden im Vakuum destilliert. Die Fettsäuren werden hierauf mit Bleioxyd in Bleiseifen verwandelt und letztere mit Äther extrahiert. Ölsaures Blei geht in Lösung. Aus dem Rückstande werden durch Salzsäure die Fettsäuren ausgeschieden, in Alkohol gelöst und mit Baryumacetat fraktioniert gefällt. Die ersten Anteile enthalten die Laurinsäure.

Darstellung aus Lorbeerfett. Nach Krafft.[6])

Dieselbe führt leichter zum Ziele.

Lorbeerfett wird verseift und die durch Mineralsäuren ausgeschiedenen Fettsäuren werden im Vakuum destilliert. Die wiederholte Rektifikation ergibt ein reines Produkt.

Die Laurinsäure ist nicht völlig unlöslich in Wasser, und mit Wasserdämpfen noch flüchtig. Ihre Alkalisalze sind in Wasser löslich; sie fallen auf Zusatz von Kochsalz noch nicht aus ihren Lösungen aus, wie dies bei den Salzen der höher molekularen Fettsäuren der Fall ist. Auf dieser Eigenschaft beruht die Verwendung der Kokosseifen als Meerwasserseife, sowie diejenige des Kokos- und Palmkernfettes zu gefüllten Seifen.

Die Erdalkalisalze der Laurinsäure sind in Wasser unlöslich.

---

[1]) Ann. Bd. 41, S. 330.
[2]) Ann. Bd. 66, S. 295.
[3]) Ann. Bd. 92, S. 394.
[4]) Ann. Bd. 53, S. 393.
[5]) Zeitschr. f. Chemie 1867, S. 286.
[6]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 12, S. 1665.

Ficocerylsäure.

$C_{13}H_{26}O_2$.

Smp. 57° C.

Greshoff und Sack[1]) isolierten diese Säure aus dem Godangwachse (von Ficus ceriflua). Es ist weder über ihre Konstitution, noch über ihre Eigenschaften Näheres bekannt geworden.

Myristinsäure.

$CH_3(CH_2)_{12}COOH$.

Smp. 53·8° C.
Sdp. (15 mm) 196·5° C., (100 mm) 250·5° C.
Dichte (53·8° C.) 0·8622.

Das Fett aus den Früchten von Virola venezuelensis besteht aus nahezu reinem Trimyristin. Playfair[2]) fand die Myristinsäure als Glyzerid in der Muskatbutter; sie ist ferner im Fette von Myristica Otoba, im Kokosfette, Palmkernöle und in den Dikafetten aufgefunden worden. Heintz hat sie auch im Walrat nachgewiesen.

Sie wird dargestellt, indem man Muskatbutter, deren wesentlichsten Bestandteil sie ausmacht, verseift, und aus der wässerigen Seifenlösung mittels Mineralsäuren die freie Myristinsäure ausscheidet. Ganz rein hat sie erst Krafft durch Destillation im Vakuum hergestellt.[3])

Myristinsäure liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure nach Nördlinger[4]) als Hauptprodukte Bernsteinsäure und Adipinsäure, Glutarsäure, Oxalsäure, Korksäure und Pimelinsäure.

Isocetinsäure.

$CH_3(CH_2)_{13}COOH$.

Smp. 55° C.

Diese Säure wurde von Bonis[5]) im Öle der Samen von Jatropha curcas aufgefunden und daraus isoliert. Sie bildet einen Äthylester vom Schmelzpunkte 21° C.

---

1) Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge 1901, Bd. 20, S. 65.
2) Ann. Bd. 37, S. 155.
3) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 12, S. 1669.
4) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 19, S. 1899.
5) Jahresber. 1854, S. 462.

Palmitinsäure.

$CH_3(CH_2)_{14}.COOH$.

Smp. 62° C.

Sdp. (760 mm) 339—356° C., (100 mm) 271·5° C., (15 mm) 215° C.

Dichte (62° C.) 0·8527.

Die Palmitinsäure gehört zu den verbreitetsten Fettsäuren, da sie sowohl als Triglyzerid, wie auch als gemischtes Glyzerid in den meisten Fetten anzutreffen ist. Sie ist insbesondere ein wesentlicher Bestandteil der festen Fette.

Darstellung. Um sie herzustellen, ist es am einfachsten, das Japanwachs, welches der Hauptmenge nach aus Palmitinsäureglyzerid besteht, zu verseifen, die wässerige Seifenlösung mit Schwefelsäure zu zerlegen und den ausgeschiedenen Fettsäurekuchen aus heißem Alkohol wiederholt umzukristallisieren. Auch aus anderen Fetten und Wachsen, welche hauptsächlich aus Estern der Palmitinsäure bestehen, gelingt die Darstellung der letzteren leicht, so z. B. aus Walrat, welches im wesentlichen Palmitinsäurecetylester ist. Geht man vom Walrat aus, so muß man denselben mit alkoholischer Lauge verseifen, das entstandene palmitinsaure Salz mit Wasser ausziehen und die wässerige Lösung mit einem löslichen Erdalkalisalz fällen. Es entsteht z. B. palmitinsaurer Baryt, welcher nun getrocknet und mit Äther oder Weingeist zur Entfernung der letzten Spuren des Cetylalkohols extrahiert wird. Das Salz zerlegt man mit verdünnten Mineralsäuren und kristallisiert die Palmitinsäure um. Chittinden und Smith[1]) bezeichnen das Myrtenwachs als vortreffliches Ausgangsmaterial für die Darstellung dieser Säure.

Will man sie aus Produkten herstellen, welche noch andere feste Fettsäuren, z. B. Stearinsäure, enthalten, so muß man, um sie rein zu erhalten, eine fraktionierte Fällung mit Magnesiumacetat anwenden.

Die Palmitinsäure bildet glänzende, fettige Schuppen. Sie löst sich in heißem Alkohol sehr leicht, in kaltem Alkohol erheblich; auch in konzentrierter Schwefelsäure ist sie löslich, ohne sich zu zersetzen. Durch kräftige Oxydationsmittel wird sie angegriffen und zwar entstehen nach Gröger Essigsäure, Buttersäure und Kapronsäure, ferner die zweibasischen Säuren Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure usw. Gröger hat auch die Tatsache festgestellt, daß durch Oxydation mit konzentrierter

[1]) Am. Journ. Chem. soc. Bd. 6, S. 218.

Chamäleonlösung Säuren niedrigeren Kohlenstoffgehaltes, mit verdünnter Chamäleonlösung hingegen Säuren höheren Kohlenstoffgehaltes entstehen.

Salze. Die palmitinsauren Alkalisalze sind in Wasser leicht, in Alkohol schwerer löslich, die Erdalkalisalze nahezu unlöslich. Die Palmitinsäure bildet, wie alle höheren Fettsäuren, sehr leicht saure Alkalisalze. Diese bilden sich insbesondere leicht durch hydrolytische Spaltung auf Zusatz von Wasser. Will man daher die Alkalisalze rein erhalten, so kann man dies nicht durch Kristallisation aus Wasser erreichen. Vielmehr muß man nach Krafft und Stern[1]) die alkoholischen Lösungen molekularer Mengen Palmitinsäure und Natrium in der Wärme mehrere Stunden lang digerieren, abpressen und trocknen.

Die Palmitinsäure dient hauptsächlich zur Kerzenfabrikation.

Stearinsäure.

$CH_3(CH_2)_{16}COOH$.

Smp. 71—69·32° C.

Sdp. (760 mm) 359—383° C., (100 mm) 291° C., (15 mm) 232° C.

Dichte (69·2° C.) 0·8454.

Die Stearinsäure findet sich gleichfalls in den meisten festen Fetten vor. Die Tierfette sind reicher daran als die Pflanzenfette.

Zur Darstellung benutzt man am besten Sheabutter, welche hauptsächlich Tristearin und daneben wenig Trioleïn enthält. Man verseift, zerlegt die Seife durch Mineralsäuren, und kristallisiert das ausgeschiedene Fettsäuregemisch aus Alkohol wiederholt um. Bei der Darstellung aus tierischen Fetten muß man von der Palmitinsäure durch fraktionierte Fällung trennen.

Die Stearinsäure bildet Blättchen, welche in Wasser unlöslich sind. In heißem Alkohol ist sie jedoch leicht löslich. 100 Teile kalten, absoluten Alkohols lösen 2·5 Teile Stearinsäure.

Die Alkalisalze der Stearinsäure sind in Wasser leicht löslich, alle anderen Salze fast unlöslich. Die Schwermetallsalze sind jedoch in Äther nicht völlig unlöslich. Die Alkalisalze dissoziieren mit viel Wasser leicht in freies Alkali und saures Salz, ja sogar die Erdalkalisalze lassen diese Spaltung bei Behandlung mit viel Wasser beobachten. — Die Stearinsäure wird in demselben Maße wie die Palmitinsäure bei der Kerzenfabrikation verwendet.

---

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1894, Bd. 27, S. 1747.



Arachinsäure.

$CH_3(CH_2)_{18}COOH$.

Smp. 77° C.

Die Arachinsäure kommt in den Pflanzenfetten ziemlich häufig vor. Sie ist ein charakteristischer Bestandteil des Arachisöles und als Triglyzerid der Hauptbestandteil des Fettes aus den Fruchtkernen von Nephelium lappaceum;[1] Heintz hat sie ferner in der Kuhbutter konstatiert; auch im Rüböle kommt sie in geringen Mengen vor.[2] Aus dem Fettsäuregemische des Arachisöles läßt sie sich als hochschmelzender Bestandteil unschwer auskristallisieren.

Sie bildet kleine glänzende Blätter, die in kaltem Alkohol wenig, in heißem jedoch leicht löslich sind.

100 Teile Alkohol lösen bei 15° C. 0·002 Teile Arachinsäure,[3]
" " " " " 20° C. 0·045 " "

Da sie sich jedoch schon beim Erwärmen zum Teile verestert, muß man zu langes Kochen mit Alkohol vermeiden.

Außer durch den hohen Schmelzpunkt ist sie auch durch ihr α-Bromsubstitutionsprodukt charakterisiert, welches bei 62 bis 64° C. schmilzt und beim Erwärmen mit Brom und rotem Phosphor gebildet wird.

Behensäure.

$CH_3(CH_2)_{20}COOH$.

Smp. 83—84° C.

Völcker fand, daß im sog. Behenöle (aus Moringa oleïfera)[4] diese Säure an Glyzerin gebunden vorkommt.

Pisangcerylsäure.

$C_{23}H_{47}COOH$.

Smp. 71° C.

Greshoff und Sack[5]) stellten diese Säure aus dem Pisangwachse her.

---

[1]) Oudemans (Zeitschr. f. Chemie 1867, S. 286).
[2]) Poggend. Ann. Bd. 90, S. 146.
[3]) Renard (Zeitschr. f. analyt. Chemie Bd. 23, S. 97).
[4]) Ann. Bd. 64, S. 342.
[5]) Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belge 1901, Rd. 20, S. 65.

Lignocerinsäure.

$C_{23}H_{47}COOH$.

Smp. 80·5° C.

Diese Säure wurde von Kreiling im Erdnußöle gefunden.[1]) Da sie darin jedoch nur in geringer Menge vorkommt, so läßt sie sich daraus, obgleich sie den höchst schmelzenden Bestandteil bildet, nur schwer rein gewinnen. Zu ihrer Darstellung geht man zweckmäßiger vom Buchenholzteerparaffin aus, welches man mit heißem Alkohol auslaugt. Der Extrakt wird nach dem Verdunsten des Alkohols mit wässerigen Alkalien behandelt, getrocknet und mittels Äther vom anhaftenden Paraffin befreit. Durch Mineralsäuren wird die Lignocerinsäure aus ihrem Natronsalze in Freiheit gesetzt und aus heißem Alkohol umkristallisiert. Sie bildet sodann verfilzte Nadeln. Nach dem Schmelzen erstarrt sie großblättrig-kristallinisch.

Karnaubasäure.

$C_{23}H_{47}COOH$.

Smp. 72·5° C.

Krp. 67—69° C.

Stürcke fand diese Säure als Ester einwertiger Alkohole im Karnaubawachse,[2]) Darmstätter und Lifschütz konstatierten sie im Wollfette. Sie ist in heißen Fettlösungsmitteln leicht löslich, in kalten unlöslich.

Hyänasäure.

$C_{24}H_{49}COOH$.

Smp. 77—78° C.

Carius fand, daß das Fett der Analdrüsentasche von Hyaena striata Palmitinsäureglyzerid, Ölsäureglyzerid und Hyänasäureglyzerid enthalte.[3])

Er legte ihr die obenstehende Formel bei. Näheres ist darüber nicht bekannt geworden.

Cerotinsäure.

$C_{25}H_{51}COOH$.

Smp. 78·5° C.

Die Cerotinsäure ist ein wesentlicher Bestandteil vieler Wachse. Zuerst wurde sie von Brodie im Bienenwachse und im chine-

---

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 21, S. 880.
[2]) Ann. Bd. 223, S. 306.
[3]) Ann. Bd. 129, S. 168.

sischen Wachse aufgefunden.[1] Buisine fand sie auch im Wollfette.[2] Brodie legte ihr die Formel $C_{27}H_{54}O_2$ bei. Späterhin wurde jedoch durch Hell und Hermanns,[3] Marie[4] und Henriques[5] die Formel $C_{26}H_{52}O_2$ sichergestellt.

Darstellung nach Brodie. Bienenwachs wird wiederholt mit heißem Alkohol ausgekocht. Der alkoholische Rückstand wird hierauf so lange aus Alkohol umkristallisiert, bis er bei 70° C. schmilzt. Nun löst man ihn wieder in Alkohol, digeriert mit alkoholischer Bleizuckerlösung und kristallisiert die Bleisalze aus Alkohol und schließlich aus Äther um. Das cerotinsaure Blei wird hierauf durch konz. Essigsäure zerlegt, die Cerotinsäure abgeschieden, mit Wasser gewaschen, in alkoholischer Kalilauge gelöst und diese Lösung mit Baryumchloridlösung gefällt. Das so gewonnene cerotinsaure Baryum wird getrocknet, mit Äther gewaschen und hierauf durch Salzsäure zerlegt.

Die Cerotinsäure bildet körnige, harte Nadeln. Sie löst sich gut in kochendem Alkohol. In kaltem Alkohol ist sie jedoch unlöslich, weshalb sie aus diesem Lösungsmittel beim Erkalten vollständig auskristallisiert. Da Palmitinsäure und Stearinsäure in kaltem Alkohol stärker löslich sind, so dient diese Eigenschaft der Cerotinsäure in der Fettanalyse als Erkennungsmittel für die Gegenwart der erstgenannten Säuren neben Cerotinsäure im Bienenwachse.

Die cerotinsauren Alkalisalze sind in heißem Wasser leicht löslich; auch in heißem Alkohol lösen sie sich. Beim Erkalten des Alkohols scheiden sie sich als Gallerten ab. Die übrigen Salze sind wasserunlöslich.

Melissinsäure.

$C_{29}H_{59}COOH$.

Smp. 90° C.

Ursprünglich durch Erhitzen von Myricylalkohol aus Carnaubawachs mit Kalikalk erhalten, wurde sie später im Bienenwachse aufgefunden. In Äther ist sie schwer, in heißem Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leichter löslich. Beim Erkalten dieser Lösungsmittel kristallisiert sie in glänzenden Schuppen aus.

---

[1] Ann. Bd. 67, S. 180.
[2] Bull. de la soc. chim. Bd. 42, S. 201.
[3] Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1880, Bd. 13, S. 1721.
[4] Ann. chim. phys. Bd. 7, S. 7 u. 145.
[5] Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, S. 366 u. 398.

Gesättigte, zweibasische Fettsäuren.

$C_nH_{2n}(COOH)_2$.

Von Säuren dieser allgemeinen Formel wurde bisher nur die Japansäure aufgefunden.

Japansäure.

$C_{20}H_{40}(COOH)_2$.

Smp. 117 — 117·9° C.

Nach Geitel und van der Want[1]) wird zur Gewinnung dieser Säure Japanwachs verseift, die Fettsäuren werden daraus isoliert und in 95%igem Alkohol gelöst. Eine 10%ige Lösung wird nun mit möglichst wasserfreiem, alkoholischem Kali neutralisiert. Da das Kaliumsalz dieser Säure in Alkohol schwer löslich ist, scheidet es sich aus. Durch Filtrieren in Heißwassertrichtern zwischen 50 und 62° C. gelingt es, das Kaliumsalz zurückzuhalten. Es wird mit Alkohol gewaschen und sodann mit Salzsäure zerlegt. Die Säure wird nun wiederholt aus heißem Alkohol umkristallisiert. So gereinigt, bildet sie weiße Blättchen, welche in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich sind. Die Japansäure sinkt in Wasser zu Boden.

Erhitzt man sie auf 200° C., so verliert sie Kohlensäure unter Entstehung eines Körpers von der Formel $C_{20}H_{40}CO$ (Smp. 82 bis 83° C.).

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie 1900, S. 151.

Ungesättigte, einbasische Fettsäuren.

$C_n H_{2n-r} COOH$.

Allgemeines.

Die ungesättigten Fettsäuren besitzen die allgemeine Formel $C_n H_{2n-r} COOH$, in welcher *n* eine beliebige Zahl, *r* eine kleine, ungerade Zahl bedeuten kann. *n* wurde bis 22, *r* bis zu 7 beobachtet.

Von den ungesättigten Fettsäuren sind in natürlichen Fetten aufgefunden worden:

1. Säuren $C_n H_{2n-1} COOH$

Tiglinsäure $C_4 H_7 COOH$
Hypogäasäure $C_{15} H_{29} COOH$
Physetölsäure $C_{15} H_{29} COOH$
Lykopodiumsäure $C_{15} H_{29} COOH$
Ölsäure $C_{17} H_{33} COOH$
Rapinsäure $C_{17} H_{33} COOH$
Döglingsäure $C_{18} H_{35} COOH$
Jekoleinsäure $C_{18} H_{35} COOH$
Erukasäure $C_{21} H_{41} COOH$

2. Säuren $C_n H_{2n-3} COOH$

Linolsäure $C_{17} H_{31} COOH$
Taririnsäure $C_{17} H_{31} COOH$
Telfairasäure $C_{17} H_{31} COOH$
Eläomargarinsäure $C_{17} H_{31} COOH$

3. Säuren $C_n H_{2n-5} COOH$

Linolensäure $C_{17} H_{29} COOH$
Isolinolensäure $C_{17} H_{29} COOH$
Jekorinsäure $C_{17} H_{29} COOH$

4. Säuren $C_n H_{2n-7} COOH$

Isansäure $C_{13} H_{19} COOH$
Terapinsäure $C_{16} H_{25} COOH$

Dazu kommen noch als Produkte künstlicher Einwirkung

Gaïdinsäure $C_{15} H_{29} COOH$
Elaïdinsäure $C_{17} H_{33} COOH$
Isoölsäure $C_{17} H_{33} COOH$
Brassidinsäure $C_{21} H_{41} COOH$
Isoerukasäure $C_{21} H_{41} COOH$

Ferner sind noch zwei Säuren der Formel $C_{11} H_{21} COOH$ aufgefunden worden. Ihre Existenz ist nicht sichergestellt.

Zweibasische, ungesättigte Säuren wurden in Fetten bisher nicht aufgefunden.

Bau der ungesättigten, einbasischen Säuren.

Die Konstitution der ungesättigten Säuren ergibt sich nach Feststellung ihrer elementaren Zusammensetzung zunächst aus ihrer Fähigkeit, so viele Atome Halogen zu addieren, als Kohlenstoffvalenzen vakant sind. Dieser Umstand begründet hauptsächlich die Annahme von ungesättigten oder Doppelbindungen zwischen zwei Kohlenstoffatomen. Solche Doppelbindungen ermöglichen wieder Reaktionen, welche ihrerseits den Ort der Doppelbindung feststellen und die Struktur nachweisen lassen, und zwar folgende:

1. Ungesättigte Säuren gehen beim Erhitzen mit konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren, insbesondere mit Jodwasserstoffsäure in gesättigte Säuren über:

$$C_nH_{2n-r}COOH + (r+1)HJ = C_nH_{2n+1}COOH + J_{r+1}.$$

Bei den niederen Gliedern der Reihe gelingt die Reduktion auch mit Natriumamalgam.

Hierdurch ist es bis zu einem gewissen Grade möglich, nachzuweisen, ob eine Säure normale oder verzweigte Struktur besitzt, wenn man zu einer gesättigten Säure von bekannter Struktur gelangt. Durch die Überführung der Ölsäure in Stearinsäure wurde die normale Struktur der ersteren bewiesen.

2. Durch vorsichtige Oxydation mit energisch oxydierenden Reagentien, z. B. Salpetersäure, saurem Permanganat, Chromsäure wird die Doppelbindung gespalten und es entstehen zwei gesättigte Säuren, ein- oder zweibasischer Natur. So z. B. liefert die Ölsäure bei der Oxydation mit saurem Permanganat Pelargonsäure und Azelaïnsäure:

$$CH_3(CH_2)_7CH:CH(CH_2)_7COOH + 2O_2 \rightarrow \underset{\text{Pelargonsäure.}}{CH_3(CH_2)_7COOH} + \underset{\text{Azelaïnsäure.}}{(CH_2)_7(COOH)_2}.$$

Lange Zeit war man auf diese Reaktion angewiesen, um den Ort der Doppelbindung festzustellen. Sie ist jedoch nicht absolut verläßlich, da durch Säuren eine Verschiebung der Doppelbindung eintreten kann.

3. Durch Oxydation mit verdünnter, wässeriger, alkalischer Permanganatlösung lagern sich an die Doppelbindungen Hydroxylgruppen an und es entstehen Polyoxyfettsäuren, z. B.:

$$CH_3(CH_2)_nCH:CH(CH_2)_mCOOH \rightarrow CH_3(CH_2)_n\overset{OH}{\overset{|}{C}}H\cdot\overset{OH}{\overset{|}{C}}H(CH_2)_mCOOH.$$

Diese von Fittig, Hazura, Wagner u. a. ausgebildete Reaktion ist ein wichtiges Mittel, Säuren in Fetten zu charakterisieren, da die Polyoxyfettsäuren charakteristische Eigenschaften

haben und relativ leicht abzuscheiden sind. Während die Anlagerung der Halogenatome die Möglichkeit von gleichzeitiger Substitution nicht ausschließt, ist man mit Hilfe der Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung imstande, die Zahl der freien Valenzen mit Sicherheit anzugeben. Hazura hat die Regel aufgestellt, daß die ungesättigten Fettsäuren hierbei soviel Hydroxylgruppen addieren, als sie freie Valenzen enthalten und gesättigte Oxyfettsäuren bilden, welche dieselbe Anzahl Atome von Kohlenstoff im Molekül enthalten.[1])

4. Ungesättigte Säuren lagern, wie erwähnt, leicht Halogenatome an, und es entstehen Polyhalogenfettsäuren, z. B.:

$$CH_3(CH_2)_nCH:CH(CH_2)_mCOOH +$$
$$+ Br_2 \rightarrow CH_3(CH_2)_nCHBrCHBr(CH_2)_mCOOH.$$

Diese Säuren gestatten wieder durch Behandlung mit Alkalien Bromwasserstoffreste herauszunehmen, wodurch ungesättigte Säuren mit einer dreifachen Bindung entstehen, z. B.:

$$CH_3(CH_2)_nCHBrCHBr(CH_2)_mCOOH +$$
$$+ 2KOH \rightarrow CH_3(CH_2)_nC \vdots C(CH_2)_mCOOH + 2KBr + 2H_2O.$$

Säuren mit dreifacher Bindung besitzen die Fähigkeit, unter dem Einflusse konzentrierter Schwefelsäure die Elemente des Wassers anzulagern, wodurch Ketonsäuren gebildet werden:

$$CH_3(CH_2)_n\underset{\underset{O}{\|}}{C}\cdot\underset{\underset{H_2}{\|}}{C}(CH_2)_mCOOH.$$

Durch Einwirkung von Hydroxylamin wird die Ketongruppe oximiert:

$$CH_3(CH_2)_nCO\cdot CH_2(CH_2)_mCOOH + NH_2OH \rightarrow H_2O +$$
$$+ CH_3(CH_2)_nCNOH\cdot CH_2(CH_2)_mCOOH.$$

Oxime gestatten aber durch konzentrierte Schwefelsäure die Beckmannsche Umlagerung in ein Säureamid durchzuführen, und zwar nach zwei Richtungen:

$$CH_3(CH_2)_nCNOHCH_2(CH_2)_mCOOH \longrightarrow$$
$$\text{I.}\quad CH_3(CH_2)_nCONHCH_2(CH_2)_mCOOH$$
$$\text{II.}\quad CH_3(CH_2)_nNHCOCH_2(CH_2)_mCOOH.$$

Läßt man auf diese Amide rauchende Salzsäure einwirken, so tritt bei der Ketongruppe hydrolytische Spaltung derart ein,

[1]) Monatshefte f. Chemie 1887, S. 269.

daß die Karbonylgruppe unter Aufnahme von OH in die Karboxylgruppe, der Amidrest unter Wasserstoffaufnahme in einen Aminorest verwandelt wird:

$$\begin{array}{r|l} CH_3(CH_2)_nCO & NHCH_2(CH_2)_mCOOH \\ HO & H \end{array}$$

und

$$\begin{array}{r|l} CH_3(CH_2)_nNH & COCH_2(CH_2)_mCOOH. \\ H & OH \end{array}$$

Es entstehen somit als Endprodukte der Reaktion eine einbasische, gesättigte, aliphatische Säure:

$$CH_3(CH_2)_nCOOH,$$

eine zweibasische, gesättigte, aliphatische Säure:

$$(CH_2)_{m+1}\begin{array}{l}\diagup COOH \\ \diagdown COOH\end{array},$$

ein Amin:

$$CH_3(CH_2)_nNH_2,$$

eine Amidosäure:

$$NH_2(CH_2)_{m+1}COOH.$$

Aus diesen vier Spaltungsprodukten läßt sich mit absoluter Sicherheit, wie Baruch experimentell zuerst an der Ölsäure erwiesen hat, der Ort der doppelten Bindung feststellen.

Was die Säuren der Chaulmugrareihe anbelangt, so sind sie durch ihr Vermögen, nur 2 Atome Halogen bei einem Minus von 4 Wasserstoffen ($C_nH_{2n-4}O_2$) zu addieren, als cyklische Verbindungen charakterisiert.

Physikalische Eigenschaften.

Aggregatzustand. Die natürlich vorkommenden Glieder der Reihe $C_nH_{2n-1}COOH$ besitzen niedrigere Schmelzpunkte, als die entsprechenden gesättigten Säuren mit gleichem Kohlenstoffgehalt. Viele lassen sich jedoch durch Einwirkung gewisser Säuren, wie salpetriger Säure, Natriumbisulfit, schwefeliger Säure, in höher schmelzende Säuren umwandeln. Letztere stellen Raumisomere der ersteren dar.

$$\begin{array}{ccc} CH_3(CH_2)_n & & H \\ & \rangle C=C\langle & \\ H & & (CH_2)_mCOOH \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} CH_3(CH_2)_n & & (CH_2)_mCOOH \\ & \rangle C=C\langle & \\ H & & H \end{array}$$

flüssige Säure. feste Säure.

Die Fähigkeit, sich in solche raumisomere Säuren umzuwandeln, ist jedoch nur an einzelne Säuren mit einer Doppelbindung geknüpft.

Einwirkung von Reagentien.

Wie bereits erwähnt, ermöglicht die Doppelbindung der ungesättigten Fettsäuren Reaktionen, welchen die gesättigten Fettsäuren nicht zugänglich sind. Diese Reaktionen sind sowohl für die chemische Erkenntnis, als auch für die technische Analyse und industrielle Praxis ungemein wichtig.

Einwirkung von Halogenen.

Halogene werden an die ungesättigten Fettsäuren direkt addiert. Dabei nehmen diese im Maximum so viel Halogenatome auf, als Kohlenstoffvalenzen frei sind. Die Reaktion wird in zweierlei Weise durchgeführt. Entweder läßt man Brom (welches sich bei freier Einwirkung am besten hierzu eignet) in der berechneten Menge zu der in Eisessig gelösten Fettsäure tropfen oder Brom wird selbst in Eisessig gelöst. So z. B. hat Hazura[1]) die Linolsäure energisch bromiert, indem er 5 g Linolsäure in 20 ccm Eisessig löste und in die Lösung 3 ccm Brom tropfenweise zufließen ließ. Die Temperatur des Reaktionsgemisches stieg hierbei auf 75° C. Nach teilweisem Verdunsten des Eisessigs schied sich das Linolsäuretetrabromid ab.

Besser verfährt man, wenn man das Produkt vor der Einwirkung des Broms mit Eis oder kaltem Wasser kühlt.

Die auf diese Art dargestellten Bromverbindungen können wieder zur ungesättigten Säure reduziert werden. Hazura[1]) hat das erwähnte Tetrabromid auf folgende Weise reduziert:

17 g Linolsäuretetrabromid wurden in 600 ccm Alkohol gelöst, mit 150 ccm rauchender Salzsäure versetzt und mit metallischem Zinn durch 36 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Die alkoholische Lösung wurde dann reichlich mit Wasser verdünnt, wobei sich eine Emulsion bildete. Aus derselben wurde das Öl durch Äther extrahiert und die ätherische Lösung mit ammoniakalischem Wasser gewaschen. Nach Filtration und Destillation des Äthers hinterblieb die Linolsäure.

Die Einwirkung des Broms auf ungesättigte Säuren verläuft jedoch nicht glatt; es bildet sich stets etwas Bromwasserstoffsäure durch Substitution. Um eine glatte Addition zu ermöglichen, wurde versucht, das weniger energische Jod statt des Broms an-

[1]) Monatshefte f. Chemie 1887, S. 151.



zuwenden. Hierbei ergab sich jedoch, daß Jod in der Kälte zu träge wirkt, in der Wärme aber weitergehende Zersetzungen verursacht. Es war daher eine überaus dankenswerte Lösung des Problems, als der österreichische Hauptmann v. Hübl[1]) nachwies, daß Jod in der Kälte ziemlich glatt von den Fettsäuren und deren Estern addiert wird, wenn man zu einer alkoholischen Jodlösung Quecksilberchlorid hinzufügt.

Diese Methode hat sich in der technischen und wissenschaftlichen Untersuchung eminent bewährt; sie ist eine Hauptbasis für die Fettanalyse geworden. Bezüglich der Ausführung der Methode, sowie der hierbei stattfindenden, komplizierten Reaktionen muß auf das Handbuch „Die Analyse der Fette und Wachsarten" von Benedikt-Ulzer verwiesen werden.

Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren.

Halogenwasserstoffsäuren werden von den ungesättigten Fettsäuren bei gewöhnlichem Drucke und gewöhnlicher Temperatur addiert, wobei gesättigte, halogenierte Fettsäuren entstehen:

$$-CH:CH- + HCl \rightarrow -CH_2.CHCl-$$
$$-C\vdots C- + 2HCl = -CH_2-CCl_2-$$

Soll diese Reaktion vor sich gehen, so müssen die Halogenwasserstoffsäuren konzentriert oder in statu nascendi angewandt werden. Unter Druck und bei höherer Temperatur, sowie bei einem Überschusse der Halogenwasserstoffsäure lagert sich statt des Halogenatoms ein zweites Wasserstoffatom unter Bildung gesättigter Fettsäuren an. Wahrscheinlich ist jedoch diese Anlagerung keine primäre, sondern eine sekundäre. Der Prozeß verläuft offenbar in zwei Phasen:

$$1.\ \ldots -CH:CH + HJ \rightarrow \ldots -CH_2.CHJ- \ldots$$
$$2.\ \ldots -CH_2.CHJ- \ldots + HJ \rightarrow J_2 + \ldots -CH_2.CH_2- \ldots$$

Einwirkung von unterchloriger Säure.

Diese Säure wirkt auf Fettsäuren unter Bildung von Chloroxysäuren, lagert sich also direkt an

$$\ldots -CH:CH- \ldots + HClO \rightarrow \ldots -CHCl-CHOH- \ldots$$

Albitzky[2]) hat diese Reaktion näher studiert. Er neutralisierte die Fettsäure erst genau mit Kalilauge, verdünnte sie mit Wasser und fügte sodann unterchlorigsaures Natron hinzu. Hierauf

[1]) Dingl. Polyt. Journal 1884, S. 281.
[2]) Journ. f. prakt. Chemie 1900, S. 65.

wurde schwefelige Säure und schließlich Schwefelsäure zugesetzt. Es schieden sich Chloroxysäuren ab. Aus Ölsäure, Isoölsäure, Erukasäure, Isoerukasäure und Brassidinsäure gewonnene Produkte waren teils dickflüssig, teils kristallinisch. Keines von ihnen konnte jedoch rein erhalten werden.

Einwirkung von Oxydationsmitteln.

Wie bereits erwähnt, wirkt verdünnte Salpetersäure unter Hydrolysierung und Oxydation der Doppelbindung ein. Chromsäure oder Kaliumpermanganat in saurer Lösung zerstören ebenfalls die Doppelbindung.

Kaliumpermanganat in neutraler Lösung wandelt teilweise in Polyoxyfettsäuren um, teilweise löst es die Doppelbindung unter Bildung zweibasischer und einbasischer Säuren. So erhielt Edmed[1]) bei der Oxydation der Ölsäure mit neutralem Permanganat 60% Dioxystearinsäure, 16% Azelaïnsäure, 16% Oxalsäure und wenig Pelargonsäure.

Permanganat in alkalischer Lösung wirkt je nach der Menge des vorhandenen Alkalis. Mit überschüssigem Alkali entstehen vorwiegend Polyoxyfettsäuren. Darauf hat Hazura seine Charakterisierung der ungesättigten Fettsäuren begründet und damit ein wichtiges Hilfsmittel zur Aufklärung eines Konstitutionselementes geschaffen.

Hazura und Grüßner[2]) lösten z. B. 30 g Erukasäure in 36 ccm konz. Kalilauge, verdünnten mit Wasser auf 2 Liter, rührten allmählich 2 Liter 1·5prozentiger Chamäleonlösung ein und ließen 10 Minuten stehen. Hierauf wurde so lange schwefelige Säure zu dem Oxydationsgemenge zufließen gelassen, bis alles Manganhyperoxydhydrat gelöst und das überschüssige Kaliumpermanganat reduziert worden war. Nun wurden die Fettsäuren abfiltriert, getrocknet, erst mit kaltem Äther extrahiert, sodann der Rückstand aus heißem Alkohol umkristallisiert. Es war Dioxybehensäure entstanden.

Diese Methode kann überhaupt angewandt werden, um in Fetten nach deren Verseifung und Abscheidung der Fettsäuren etwa vorhanden gewesene Glyzeride der mehrfach ungesättigten Fettsäuren zu konstatieren. Auf diese Weise ist es dem genannten Forscher gelungen, in fast allen Ölen Linolsäure nachzuweisen. Begünstigt wird der Nachweis dadurch, daß die Sativinsäure sowie die Hexaoxystearinsäure hohe Schmelzpunkte aufweisen.

---

[1]) Journ. chem. soc. 1898, S. 627.

[2]) Monatshefte f. Chem. 1887, S. 269.

Auch Saytzeff bediente sich des Permanganates zur Oxydation der Ölsäure, aus der er Dioxystearinsäure erhielt.[1]) Anders wirkt Permanganat in neutraler Lösung.

Holde und Marcusson oxydierten Ölsäure derart, daß sie ohne Überschuß von Permanganat arbeiteten. Auf diese Weise erhielten sie Dioxystearinsäure und eine Oxyketostearinsäure,

$$CH_3(CH_2)_7COCH(OH)(CH_2)_7COOH \text{ oder}$$
$$CH_3(CH_2)_7CH(OH)CO(CH_2)_7COOH.$$

Nach Albitzky[2]) werden durch Oxydation in saurer Lösung Resultate erhalten, welche denen in alkalischer Lösung unter Umständen entgegengesetzt sind. So z. B. erhält man bei Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung:

aus	Ölsäure	eine	Dioxystearinsäure	vom	Smp.	136·5° C.
„	Elaïdinsäure	„	„	„	„	99·5° C.
„	Erukasäure	„	Dioxybehensäure	„	„	131—133° C.
„	Brassidinsäure	„	„	„	„	99—100° C.

Wendet man Kaliumpermanganat in saurer Lösung oder noch besser Ammoniumpersulfat in stark schwefelsaurer Lösung (modifiziertes Carosches Reagenz) an, so erhält man:

aus	Ölsäure	eine	Dioxystearinsäure	vom	Smp.	99·5° C.
„	Elaïdinsäure	„	„	„	„	136·5° C.
„	Erukasäure	„	Dioxybehensäure	„	„	99—100° C.
„	Brassidinsäure	„	„	„	„	131—133° C.

Einwirkung von schmelzenden Alkalien.

Schmelzende Alkalien spalten die ungesättigten Säuren derart, daß Essigsäure, Oxalsäure und die um 2 Kohlenstoffatome ärmere, gesättigte Säure entsteht. Bezüglich des Mechanismus der Reaktion muß auf die Besprechung der einzelnen Säuren selbst verwiesen werden.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid.

Ebenso wie die gesättigten Fettsäuren lassen sich auch die ungesättigten durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid unter Druck in Anhydride überführen. Albitzky erhielt auf diese Weise:

Ölsäureanhydrid	Smp.	22—24° C.	Erstarrungsp.	17—15·5° C.
Erukasäureanhydrid	„	47—50° C.	„	48·5° C.
Elaïdinsäureanhydrid	„	49—51·5° C.	„	46—44° C.

[1]) Journ. f. prakt. Chemie Bd. II, S. 34 u. 304.
[2]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1900, S. 2909.

Gewinnung der ungesättigten Fettsäuren.

Die in natürlichen Fetten vorkommenden, flüssigen, ungesättigten Fettsäuren bilden Salze, welche durch ihre relativ leichtere Löslichkeit in Alkohol und den anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln vor den gesättigten Fettsäuren ausgezeichnet sind. Insbesondere gilt dies von den Blei- und Lithiumsalzen. Darauf hat Varrentrapp eine Methode zur Gewinnung flüssiger Fettsäuren begründet, welche bis heute die einzig praktikable ist.

Hat man ein Gemisch von festen und flüssigen Fettsäuren, so verwandelt man diese in ihre Alkalisalze, löst sie in Wasser und fällt mit essigsaurem Bleioxyd. Hierauf befreit man durch Abgießen möglichst vollständig von Wasser, trocknet in einer Kohlensäureatmosphäre und extrahiert nun am besten die Bleisalze in einem Soxhletschen Apparate mit Äther oder Benzol. Die Salze der ungesättigten Säuren gehen in das Lösungsmittel, die der gesättigten Säuren bleiben zurück. Die ätherische Lösung wird mit Salzsäure versetzt. Bleichlorid scheidet sich aus, während die Fettsäuren gelöst bleiben. Man destilliert das Lösungsmittel aus einem Kolben ab, während man einen Strom von Kohlensäure durchleitet.

Die auf diese Weise erfolgte Trennung der festen von den flüssigen Fettsäuren ist nicht absolut quantitativ, aber präparativ vorzüglich. Bezüglich der näheren Details und anderer Methoden muß auf das Handbuch der Analyse der Fette und Wachsarten von Benedikt-Ulzer verwiesen werden.

Ungesättigte Säuren.

$C_n H_{2n-1} COOH$.

Die Säuren dieser Reihe bilden als Glyzeride den Hauptbestandteil der nicht trocknenden, flüssigen Fette. Sie unterscheiden sich von den Säuren mit noch geringerem Wasserstoffgehalte dadurch, daß sie aus der Luft nicht in dem gleichen Maße Sauerstoff aufnehmen wie jene.

Da sie nur eine Doppelbindung enthalten, addieren sie 2 Halogenatome, lagern 2 Hydroxylgruppen, 1 Molekül Halogenwasserstoffsäure oder 1 Molekül unterchlorige Säure an.

Schmelzpunkte.

Angelikasäure 45·5° C.
Tiglinsäure 64·5° C.
Hypogäasäure 33—34° C.
Gaïdinsäure 39° C.
Physetölsäure 30° C.
Ölsäure 14° C.
Elaïdinsäure 44·5° C.
Isoölsäure 44—45° C.
Lykopodiumsäure (flüssig)
Rapinsäure „
Döglingsäure „
Jekoleïnsäure „
Erukasäure 33—34° C.
Brassidinsäure 65—66° C.
Isoerukasäure 54—56° C.

Dichte.

Die Dichte der Säuren nimmt mit zunehmendem Molekulargewichte ab.

Löslichkeit.

Tiglinsäure ist in heißem Wasser leicht löslich, in kaltem schwer. Die höheren Glieder sind in Wasser unlöslich. Alle diese Säuren lösen sich jedoch in Alkohol und zwar leichter, als die gesättigten Säuren von gleicher Kohlenstoffzahl. In den übrigen Lösungsmitteln wie Äther, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff usw. sind sie leicht löslich.

Die Tiglinsäure ist mit Wasserdämpfen noch etwas flüchtig, die weiteren Glieder nur mehr mit überhitztem Dampfe.

Siedepunkte.

Die Tiglinsäure siedet unter gewöhnlichem Drucke unzersetzt bei 198·5° C., die höheren Glieder der Reihe sind ihrer leichten Zersetzlichkeit halber nur mehr im Vakuum destillierbar. Krafft hat die vier leichter zugänglichen Säuren in dieser Hinsicht einer genauen Untersuchung unterzogen und auch im Vakuum des Kathodenlichtes destilliert.

Das vergleichende Bild hat Krafft in folgender Tabelle dargestellt:

Ungesättigte Säuren $C_n H_{2n-2} O_2$	Sdp. im Vakuum d. Kathodenlichts ° C.	Siedepunkt unter 15 mm Druck ° C.	Differenz der Siedepunkte ° C.
Ölsäure	153	232·5	79·5
Elaïdinsäure	154	234	80
Erukasäure	179	264	85
Brassidinsäure	180	265	85

Daraus ist ersichtlich, daß die Differenz der Siedepunkte ziemlich konstant ist, und daß die isomeren Säuren selbst gegeneinander nur um einen Grad in der Weise differieren, daß die Säure mit höherem Schmelzpunkte auch höher siedet.

Tiglinsäure.

$$CH_3CH:C(CH_3)\cdot COOH$$

Smp. 64·5° C.

Sdp. (760 mm) 198·5° C.

Dichte (76° C.) 0·9641.

Tiglinsäure ist nach Fittig primär im Krotonöle enthalten.[1]) In ätherischen Ölen ist sie häufiger neben ihrer wahrscheinlichen Stereoisomeren, der Angelikasäure, anzutreffen. Von letzterer unterscheidet sie sich durch die leichtere Löslichkeit ihres Calciumsalzes $(C_5H_7O_2)_2Ca + 3H_2O$ in heißem Wasser.

Die Tiglinsäure addiert 2 Atome Halogen und lagert 2 Hydroxylgruppen an (Dioxytiglinsäure), besitzt daher eine Doppelbindung. Der Ort der Doppelbindung läßt sich daraus folgern, daß Oxy-

[1]) Ann. d. Chem. Bd. 283, S. 65.

dation mit Kaliumpermanganat in Kohlensäure, Acetaldehyd und Essigsäure spaltet:

$$\underset{\displaystyle\overset{|}{CH_3}}{CH_3CH:C.COOH} + 3O \rightarrow CO_2 + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COH \end{matrix} + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COOH \end{matrix}$$

Schmelzen mit Alkali führt zu essigsaurem und propionsaurem Alkali.

Hypogäasäure.

$C_{15}H_{29}COOH$.

Smp. 33° C.

Gößmann und Scheven entdeckten im Arachisöle neben dem Glyzeride der Arachinsäure und Ölsäure auch ein solches einer bis dahin unbekannten, ungesättigten Säure, welcher sie die Formel $C_{16}H_{30}O_2$ zuschreiben.[1]) Schröder bestätigte diesen Befund und gab für die Isolierung dieser Säure aus dem Arachisöle folgende Methode an:[2]) Arachisöl wird mit Natronlauge verseift, die freien Fettsäuren werden dann mit Salzsäure abgeschieden und in möglichst wenig heißem Alkohol gelöst. Die beim Erkalten des Alkohols auskristallisierende Arachinsäure wird abgesaugt, das Filtrat in indifferenter Atmosphäre konzentriert, die herausfallende Arachinsäure abermals filtriert und dieser Vorgang so oft wiederholt, bis Arachinsäure nicht mehr nachweisbar ist. Läßt man nunmehr den Alkohol verdunsten, so bleibt Hypogäasäure zurück.

Hypogäasäure addiert 2 Atome Brom, enthält daher eine Doppelbindung; bei der Destillation spaltet sie Sebacinsäure ebenso wie die Ölsäure ab und dürfte daher die Doppelbindung zwischen C_9 und C_{10} tragen. Ihre Konstitutionsformel ist daher wahrscheinlich folgende:

$$\begin{matrix} CH_3(CH_2)_5CH \\ \| \\ HOOC(CH_2)_7CH \end{matrix}$$

Sie ist in Alkohol leicht löslich.

Gaïdinsäure.

$C_{15}H_{29}COOH$.

Smp. 39° C.

Gößmann und Caldwell hatten beobachtet, daß die Einwirkung von salpetriger Säure auf Hypogäasäure zu einer isomeren

---

[1]) Ann. Bd. 94, S. 230.

[2]) Ann. Bd. 143, S. 22.

Form führt.[1]) Schröder lehrte das Verfahren vereinfachen, indem er Hypogäasäure mit Salpetersäure erwärmte, bis Dämpfe von Stickstoffdioxyd auftraten, und das Fett sodann rasch abkühlte.

Ihre vermutliche Konstitutionsformel ist folgende:

$$\begin{array}{l} CH_3(CH_2)_5CH \\ \qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\quad CH(CH_2)_7COOH. \end{array}$$

Zum Unterschiede von der Hypogäasäure ist Gaïdinsäure schwer löslich in Alkohol.

Physetölsäure.

$C_{15}H_{29}COOH.$

Smp. 30° C.

Im Fette des Potwalkopfes (Physeter makrocephalus) fand Hofstätter[2]) eine Säure, welche zum Unterschiede von der Öl- und Hypogäasäure mit salpetriger Säure kein Isomeres bildet, obgleich auch sie ungesättigter Natur ist. Sie unterscheidet sich von der Hypogäasäure auch dadurch, daß sie bei der Destillation keine Sebacinsäure liefert.

Ihre Salze haben teilweise charakteristische Eigenschaften. So z. B. löst sich das Baryumsalz $(C_{16}H_{29}O_2)_2Ba$ in heißem Alkohol, das Bleisalz $(C_{16}H_{29}O_2)_2Pb$ in Äther.

Lykopodiumsäure.

$C_{15}H_{29}COOH.$

Nach Langer[3]) enthalten die Lykopodiumsporen das Glyzerid einer flüssigen Säure von der Formel $C_{15}H_{29}COOH$. Dieselbe ist ungesättigt, da sie bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Dioxypalmitinsäure liefert. Sie enthält die doppelte Bindung zwischen dem 10. und 11. Kohlenstoffatom, da sie bei der genannten Oxydation gleichzeitig Kaprinsäure und Isokapronsäure liefert. Da letztere eine verzweigte Kette hat, so ist es dadurch wahrscheinlich gemacht, daß auch die Lykopodiumsäure keine lineare Struktur besitzt.

---

[1]) Ann. Bd. 99, S. 307.

[2]) Ann. Bd. 91, S. 177.

[3]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 22 S. 341 u. 835.

Ölsäure.

$C_{17}H_{33}COOH$.

Dichte (14° C.) 0·898, (100° C.) 0·876.

Krp. 4° C.; Smp. 14° C.

Sdp. (10 mm) 223° C., (15 mm) 232·5° C., (30 mm) 249·5° C., (50 mm) 264° C., (100 mm) 285·5—286° C.

Darstellung. Man verseift Rindertalg oder Schweinefett mit Kalilauge und zerlegt die wässerige Lösung mit Schwefelsäure. Die Fettsäuren werden abgehoben und mit Bleioxyd bei 100° C. digeriert; hierauf werden die Bleiseifen mit Äther oder besser Chloroform extrahiert. Nur das Bleisalz der Ölsäure ist in diesen Lösungsmitteln löslich. Es wird nach dem Verdunsten des Äthers durch Erhitzen mit Salzsäure zerlegt. Die abgeschiedene Ölsäure wird nun gereinigt, indem sie mit Baryumchlorid und Ammoniak gefällt und der aus Weingeist umkristallisierte Niederschlag mit Weinsäure zerlegt wird, hierauf wird sie im Vakuum destilliert. Die Ölsäure des Handels ist meist sehr verunreinigt, insbesondere mit Linolsäure und Linolensäure, welche sich schwer trennen lassen.

Eigenschaften. Reine Ölsäure reagiert auf Lakmus neutral und kristallisiert, wenn sie auf 4° C. abgekühlt wird. Der Schmelzpunkt der durch Aufnahme von Luftsauerstoff meist sauer reagierenden Ölsäure liegt niedriger.

Sie ist wie alle höheren Fettsäuren in Wasser unlöslich, jedoch schon in verdünntem Alkohol löslich. Varrentrapp fand, daß Ölsäure beim Schmelzen mit Kalihydrat in Essigsäure und Palmitinsäure zerfällt. Die wichtigste Reaktion, welche ihr zukommt, ist jedoch ihr Halogenadditionsvermögen. Läßt man eine molekulare Menge Brom auf Ölsäure einwirken, so entsteht Dibromstearinsäure $C_{18}H_{34}Br_2O_2$. Ganz analog entsteht Chlorjodstearinsäure durch Einwirkung von Chlorjod, resp. durch alkoholische mit Sublimat versetzte Jodlösung.

Den Oxydationsmitteln gegenüber verhält sie sich verschieden. Läßt man Ölsäure bei Luft und Licht stehen, so nimmt die Säure mehr als das Zwanzigfache ihres Volumens an Sauerstoff auf, färbt sich braun, wird ranzig und färbt Lakmus rot. Scala konnte als Oxydationsprodukte Önanthaldehyd, Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Önanthsäure, Azelaïnsäure, Sebacinsäure und eine Oxysäure, wahrscheinlich Dioxystearinsäure, nachweisen. Senkowsky untersuchte eine Ölsäure nach neunzehnjährigem

Lagern; sie hatte sich in einen spröden, kristallinischen Körper vom Smp. 45—48° C. verwandelt, welcher aus Oxyfettsäuren resp. Stearolakton und zu 30% aus polymerisierter Ölsäure bestand.[1])

Beim Durchleiten von Luft durch eine auf 200° C. erhitzte Ölsäure entsteht nach Benedikt und Ulzer[2]) zum großen Teile Oxyölsäure. Mit Salpetersäure entstehen neben den flüchtigen Fettsäuren hauptsächlich Korksäure und Glutarsäure. Kaliumpermanganat oxydiert in neutraler Lösung zu Dioxystearinsäure,[3]) in saurer Lösung entsteht Adipinsäure. Durch Reduktionsmittel geht die Ölsäure schließlich in Stearinsäure über. Goldschmidt[4]) erhitzte sie zu diesem Zwecke mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 200—210° C. P. de Wilde und Reichler[5]) erhitzen mit 1% Jod mehrere Stunden auf 270—280° C. im Autoklaven. Es entsteht eine feste Masse (Smp. 50—55° C.), welche mit Wasserdampf destilliert, einen alkoholunlöslichen Rückstand hinterläßt. Das Destillat enthält neben Stearinsäure eine flüssige Säure, welche mit Jod nicht mehr Stearinsäure liefert. Beide Verfahren können ihrer Kostspieligkeit halber technisch nicht verwendet werden.

Naszierender Jodwasserstoff, sowie Schwefelsäure werden addiert, wobei Jodstearinsäure resp. Stearinschwefelsäure entstehen.

Erhitzen mit Schwefel auf 130—180° C. führt nach Benedikt und Ulzer zu einer Schwefelölsäure.

Salpetrige Säure und schwefelige Säure führen die Ölsäure in die stereoisomere Elaïdinsäure über. Mit Chlorzink erhitzt bilden sich Additionsprodukte, welche beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in Oxystearinsäure und Isoölsäure zerfallen.

Jegoroff studierte die Einwirkuug von Stickstofftetroxyd auf Ölsäure und fand, daß hierbei zwei Verbindungen erhalten werden,[6]) ein festes, kristallinisches Produkt $C_{18}H_{34}O_2NO_2ONO$ und ein flüssiges Produkt $C_{18}H_{34}O_2NO_2OH$. Bei der Reduktion geben beide Substanzen Amidooxystearinsäuren. Die Verbindung $C_{18}H_{34}O_2NO_2ONO$, mit rauchender Salzsäure behandelt, spaltete sich in Pelargonsäure und Azelaïnsäure. (Beweis für die Doppelbindung 9, 10.)

Konstitution. Daß die Ölsäure die Doppelbindung 9, 10 hat, hat Baruch[7]) auf folgende Weise ermittelt:

---

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chemie 1898, S. 434.
[2]) Zeitschr. f. chem. Industrie 1887, Heft 9.
[3]) Saytzeff, Journ. f. prakt. Chemie Bd. II, S. 34 u. 304.
[4]) Jahresber. 1876, S. 579.
[5]) Bull. Soc. chim. 1889, Bd. I, S. 295; cf. auch Benedikt-Ulzer, 4. Aufl., S. 24.
[6]) Chem.-Ztg. 1903, S. 1051.
[7]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1894, S. 72.

Die Ölsäure addiert 2 Atome Brom. Wird das Bromadditionsprodukt mit alkoholischer Kalilauge behandelt, so entsteht Stearolsäure, eine Säure, welche an Stelle der doppelten Bindung eine dreifache Bindung besitzt.

Baruch behandelte nun die Stearolsäure mit konzentrierter Schwefelsäure, wodurch sich Wasser anlagerte und Ketostearinsäure entstand. Diese Ketostearinsäure $C_8H_{17}COCH_2(CH_2)_7COOH$ liefert mit Hydroxylamin zwei stereoisomere Oxime

$$\underset{\underset{NOH}{\|}}{C_8H_{17}C}(CH_2)_8COOH \text{ und } \underset{\underset{HON}{\|}}{C_8H_{17}C}(CH_2)_8COOH,$$

welche sich mit konz. Schwefelsäure bei 100° C. in

$$C_8H_{17}CONH(CH_2)_8COOH \text{ und } C_8H_{17}NHCO(CH_2)_8COOH$$

umlagern.

Mit rauchender Salzsäure werden diese in

$$\underset{\text{Pelargonsäure}}{C_8H_{17}COOH} \text{ und } \underset{\text{Amidopelargonsäure}}{NH_2(CH_2)_8COOH}$$

einerseits und

$$\underset{\text{Amidooktan}}{C_8H_{17}NH_2} \text{ und } \underset{\text{Sebacinsäure}}{COOH(CH_2)_8COOH}$$

andererseits gespalten.

Daraus folgt, daß die Doppelbindung 9, 10 sein muß.

Für diese Konstitution ist von Jegoroff[1]) noch ein zweiter stringenter Beweis geliefert worden, und zwar durch die bereits erwähnte Spaltung der durch Untersalpetersäure entstehenden Verbindung $C_{18}H_{34}O_2NO_2ONO$ mittels rauchender Salzsäure in Pelargonsäure und Azelaïnsäure. Erwägt man noch, daß durch die Überführbarkeit der Ölsäure mittels Jod und Phosphor in Stearinsäure die lineare Struktur der ersteren erwiesen ist, so muß man für die Ölsäure folgende Konstitution akzeptieren:

$$CH_3(CH_2)_7CH:CH(CH_2)_7COOH.$$

Aus dieser Konstitutionsformel allein lassen sich nicht alle Reaktionen der Ölsäure erklären. Vornehmlich ist es befremdend, daß die Ölsäure beim Erhitzen mit Kalihydrat in Palmitinsäure und Essigsäure zerfällt, sodann daß sie leicht durch Schwefelsäure und Chlorzink in Stearolakton, also in ein Säureanhydrid übergeht, welches die Hydroxylgruppe nur in der Stellung 4 oder 5 zur Karboxylgruppe besessen haben kann. Nun ist Kalihydrat allerdings ein stark wirkendes Reagens, von welchem

---

[1]) Chem.-Ztg. 1903, S. 1051.

man wohl weiß, daß es Doppelbindungen um einige Kohlenstoffatome verrücken kann. Der Bindungswechsel von 9, 10 nach 2, 3 aber (welcher dem Zerfall vorausgehen muß) läßt sich nicht ungezwungen auf gewöhnliche Weise erklären. Auch die Abspaltung und Anlagerung der Hydroxylgruppe, welche den Übergang von der Ölsäure zum Stearolakton vermittelt, kann nicht ohne Bindungswechsel erfolgen und daß dieser von 9, 10 nach 4, 5 fortschreitet, ist ebenfalls nicht ungezwungen erklärlich.

Diese Schwierigkeiten verschwinden jedoch, falls man die Lehre vom tetraedrischen Kohlenstoffatom und die Richtung seiner Valenzen auch für die linearen Kohlenstoffketten akzeptiert und entsprechend der geringsten Valenzspannung einen fünf- oder sechsgliedrigen offenen Ring den aliphatischen Säuren zugrunde legt.

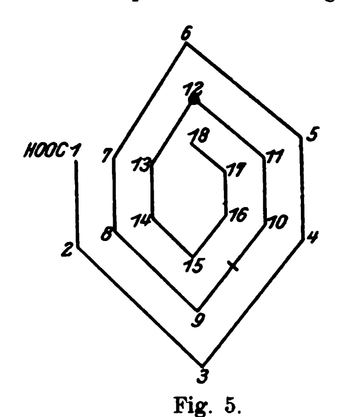


Fig. 5.

Stellt man sich diesen Ring mit Fug und Recht spiralförmig angeordnet vor, so würde seine Projektion bildlich etwa wie in Fig. 5 dargestellt werden können.

Aus dieser Zeichnung ist es klar, daß der Bindungswechsel, welcher zwischen benachbarten Kohlenstoffen sehr leicht vor sich gehen kann, nicht nur in der Linie selbst fortschreiten, sondern auch auf den Kohlenstoff einer benachbarten Reihe fortschreiten kann. Es kann die Bindung von 9, 10 in die vizinale Stellung nach 3, 4 und nach 15, 16 übergehen. Bei Einwirkung von Schwefelsäure und Chlorzink kann die Hydroxylgruppe leicht von 10 nach 4 (γ-Stellung) verschoben werden und die Entstehung des Stearolaktons ist leicht erklärlich.

Es ist auch die Vorstellung nicht schwierig, daß durch Einwirkung von Kalihydrat die Doppelbindung über 15, 16 nach 16, 17 wechseln kann, so daß hierdurch die Spaltung in Essigsäure und Palmitinsäure erklärt ist (Klimont).

Salze. Die Salze der Ölsäure entstehen glatt bei deren Mischung mit wässerigen Alkalien, resp. durch Fällung der gelösten Alkalisalze mit wasserlöslichen Metallsalzen.

Die Ölsäure bildet nach Klimont[1]) als schwache Fettsäure mit neutralen Alkalikarbonaten in der Kälte behandelt das Alkalisalz unter Entstehung von Alkalibikarbonat.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie 1900, Bd. 61, S. 65.

Die Alkalisalze sind in Wasser leicht, in Alkohol schwerer löslich, die Erdalkalisalze sind in Wasser unlöslich. Sämtliche Salze der Ölsäure sind in Fetten und den gewöhnlichen Fettlösungsmitteln teilweise löslich, das Eisen- und Mangansalz ist in diesen Lösungsmitteln erheblich, das Bleisalz leicht löslich.

Charakteristisch ist das Kalisalz, welches eine durchsichtige Gallerte bildet. Es löst sich bereits in 4 Teilen kaltem Wasser und in 2·15 Teilen Alkohol.

Das Natronsalz löst sich in 10 Teilen kaltem Wasser, in 20·6 Teilen Weingeist und in 100 Teilen Äther.

Das Quecksilbersalz schmilzt bei 102—103° C., das Bleisalz bei 80° C.

Nachweis der Ölsäure mittels alkalischen Permanganats.

Saytzeff hat gezeigt,[1]) daß Ölsäure bei der Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung eine Dioxystearinsäure vom Schmelzpunkte 136·5° C. liefert. Zu ihrer Darstellung werden 168 g Ölsäure in Kalilauge (50 g Kalihydrat in 4 l Wasser gelöst, auf 0° C. gekühlt) verseift und langsam eine gleiche Menge gleich verdünnter Kaliumpermanganatlösung zutropfen gelassen. Nach dem Filtrieren und Ansäuern werden die festen Fettsäuren wiederholt aus heißem Alkohol umkristallisiert.

Die Dioxystearinsäure $C_{18}H_{34}(OH)_2O_2$ ist in heißem Alkohol leichter löslich als in kaltem. Sie schmilzt bei 136·5° C. und erstarrt bei 119—122° C. N. und A. Saytzeff haben die interessante Beobachtung gemacht, daß, wenn man das Calciumsalz dieser Säure auf 170° C., oder das Zinksalz auf 185° C. erhitzt, unter Wasserabspaltung Umlagerung zur 1,10 Ketostearinsäure erfolgt.

$$CH_3(CH_2)_7CHOHCHOH(CH_2)_7COOH = H_2O + CH_3(CH_2)_7CO(CH_2)_8COOH.$$

Elaïdinsäure.

$C_{17}H_{33}COOH.$

Smp. 51—52° C.; Erstarrp. 44—45° C.

Sdp. (10 mm) 225° C., (15 mm) 234° C.

(30 mm) 251·5° C., (50 mm) 266° C., (100 mm) 287·5—288° C.

Konstitution. Die Elaïdinsäure ist mit der Ölsäure stereoisomer. Wenn letzterer die Formel

[1]) Journ. f. pr. Chem. Bd. II, S. 34 u. 304, u. Gröger (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 18, S. 1268; Bd. 22, S. 619).

$$\begin{array}{l} C_8H_{17}CH \\ \quad\quad\;\; \| \\ \quad\quad\;\; CH(CH_2)_7COOH \end{array}$$

zugeschrieben wird, so muß der Elaïdinsäure die Formel

$$\begin{array}{r} C_8H_{17}CH \\ \| \\ HOOC.(CH_2)_7CH \end{array}$$

zukommen.

Darstellung. Poutet[1]) hat bereits beobachtet, daß Ölsäure mit den Dämpfen der salpetrigen Säure behandelt, sich in feste Elaïdinsäure umwandeln läßt. Diese Darstellungsmethode wurde späterhin auf verschiedene Weise modifiziert, bis Saytzeff endlich ein bequemes Bereitungsverfahren angab.[2])

Es wird nämlich Ölsäure mit schwefliger Säure oder Natriumsulfit auf 180—200° C. erhitzt.

Eigenschaften. Die doppelte Bindung befähigt die Elaïdinsäure, 2 Atome Halogene unter Bildung einer Dihalogenstearinsäure (die auf diese Weise entstehende Dichlorstearinsäure ist nur isomer mit derjenigen aus Ölsäure) zu addieren. Kaliumpermanganat führt sie in alkalischer Lösung in Dioxystearinsäure über. Durch Einwirkung von Schwefelsäure geht die Elaïdinsäure in eine Oxystearinsäure über, welche mit der aus Ölsäure gewonnenen identisch ist. Beim Schmelzen mit Alkalien entsteht ebenso wie aus Ölsäure Palmitinsäure und Essigsäure.

Nachweis der Elaïdinsäure mittels alkalischen Permanganats.

Durch Behandlung von Elaïdinsäure mit alkalischer Permanganatlösung, analog wie es bei der Ölsäure angegeben, erhielt Saytzeff[3]) die isomere Dioxystearidinsäure, $C_{17}H_{33}(OH)_2COOH$ (Smp. 99—100° C.).

Isoölsäure.

$CH_3(CH_2)_5CH : CH(CH_2)_9COOH.$

Rhombische Tafeln: Smp. 44—45° C.

Darstellung. Die Isoölsäure ist auf zweierlei Weise gewonnen worden: 1. Aus β-Oxystearinsäure durch Destillation[4]); 2. aus Jodstearinsäure mit alkoholischem Kalihydrat.

---

[1]) Ann. Bd. 4, S. 11.
[2]) Journ. f. pr. Chem. Bd. 50, S. 73.
[3]) Journ. f. pr. Chem. Bd. II, S. 34 u. 315.
[4]) Saytzeff (Journ. f. pr. Chem. Bd. 145, S. 269).

1. Aus Oxystearinsäure (sog. β-Oxystearinsäure). Man mischt möglichst reines, von festen Glyzeriden befreites Olivenöl mit 40 % seines Gewichts Vitriolöl und läßt einige Zeit stehen. Hierauf verdünnt man mit Wasser, verseift mit Kalilauge und zerlegt die Seife durch Salzsäure. Die ausgeschiedenen Fettsäuren repräsentieren unreine Oxystearinsäure, welche durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt werden kann. — Wird nun diese Oxystearinsäure bei vermindertem Drucke (100—150 mm) destilliert, so gehen bei 285—300° C. halbfeste Anteile über, welche eiskalt abgepreßt, sodann mit Natronlauge neutralisiert und in die Zinksalze übergeführt werden. Kocht man das auf diese Weise dargestellte Zinksalzgemisch mit siedendem Alkohol aus, so löst sich nur isoölsaures und ölsaures Zink, während das gleichzeitig vorhandene oxystearinsaure Zink im Rückstande bleibt. Da ölsaures Zink auch in kaltem Alkohol löslich ist, isoölsaures Zink aber nicht, so scheidet sich letzteres beim Erkalten des Alkohols ab. Aus dem wiederholt umkristallisierten Zinksalze läßt sich durch Mineralsäuren die Isoölsäure in Freiheit setzen und durch Kristallisation rein gewinnen.

2. Aus Jodstearinsäure. Dieselbe wird mit mehr als der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge gekocht, sodann durch Mineralsäuren abgeschieden. Die Isolierung und Reinigung der Säure erfolgt ebenso wie bei der Gewinnungsweise aus Oxystearinsäure.

Konstitution. Die Lage der doppelten Bindung in der Isoölsäure läßt sich duch folgende Überlegung wahrscheinlich machen: Wenn Ölsäure mit Schwefelsäure und sodann mit Kalihydrat behandelt wird, entsteht eine Oxystearinsäure, welche die Hydroxylgruppe in 9 oder 10 trägt. Diese sog. β-Oxystearinsäure spaltet bei der Destillation Wasser ab und geht in Isoölsäure über. Mithin dürfte die Doppelbindung nur in 9, 10 oder in 10, 11, oder, nach Annahme eines offenen Ringes etwa noch in 4, 5 gelegen sein. Die Doppelbindung in 9, 10 ist deshalb ausgeschlossen, weil die Isoölsäure dann mit der Ölsäure oder Elaïdinsäure identisch sein müßte. Anderseits läßt sich Isoölsäure durch Schwefelsäure in eine Oxystearinsäure überführen, welche kein Lakton bildet; somit ist auch die Doppelbindung 4, 5 ausgeschlossen. Daher dürfte diese Säure wahrscheinlich in 10, 11 die Doppelbindung besitzen. Damit steht im Einklange, daß die Isoölsäure mit Schwefelsäure bei höherer Temperatur eine Oxystearinsäure liefert, welche mit der aus Ölsäure gewonnenen identisch ist. —

Die Isoölsäure zerfällt beim Schmelzen mit Kalihydrat in Essigsäure und Palmitinsäure.

In der Technik spielt die Isoölsäure deshalb eine Rolle, weil sie wegen ihres höheren Schmelzpunktes für die Kerzenfabrikation von größerem Werte ist als die Ölsäure. Ihre technische Darstellung ist im Prinzipe der beschriebenen ähnlich.

Nachweis der Isoölsäure mittels alkalischen Permanganats.

Isoölsäure gibt beim Behandeln mit alkalischer Permanganatlösung Paradioxystearinsäure, welche sich von der aus Ölsäure gewonnenen Dioxystearinsäure durch ihre leichte Löslichkeit in Alkohol und Äther unterscheidet[1]) (Smp. 77—78° C.).

Rapinsäure.

$C_{17}H_{33}COOH$.

Wenn man Rüböl mit Alkalien verseift, die wässerige Seifenlösung mit Zinkvitriol fällt und die auf diese Weise gewonnenen Zinksalze trocken mit kaltem Äther extrahiert, geht ein Teil des Zinksalzgemisches in Lösung. Nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung läßt sich mittels Mineralsäuren aus diesem Salze eine Säure von der Formel $C_{18}H_{34}O_2$ abscheiden.[2]) Die Säure ist isomer mit der Ölsäure, es ist bis jetzt nicht gelungen, sie in eine feste isomere Verbindung umzuwandeln. Während ihr Natriumsalz nur eine Gallerte bildet, ist das Zinksalz kristallisationsfähig und in Alkohol und Äther leicht löslich.

Rapinsäure addiert zwei Atome Jod und besitzt daher eine Doppelbindung. Ihre lineare Struktur geht aus der Überführbarkeit dieser Jodverbindung in Stearinsäure hervor. Mehr läßt sich über ihre Konstitution nicht sagen.

Döglingsäure.

$C_{18}H_{35}COOH$.

Der Tran des Entenwal, Hyperoodon rostratus und Hyperoodon diodon, gibt nach der Verseifung, Herstellung der Bleiseifen und Extraktion derselben mit Äther an diesen das Bleisalz einer Säure ab, welche von der Ölsäure verschieden sein soll. Scharling[3]) hat festgestellt, daß sie einige Grade über 0° C. fest wird.

---

[1]) Saytzeff (Journ. f. pr. Chem. Bd. II, S. 37 u. 276).
[2]) Vgl. Zellner (Monatshefte f. Chemie 1896, S. 309).
[3]) Jahresb. Fortschr. d. Chem. 1847/48, S. 567.

Jekoleïnsäure.

$C_{18}H_{35}COOH$.

Diese Säure ist nach **Heyerdahl** (Cod liver oil and chemistry) im Dorschlebertrane enthalten. Sie lagert unter Bildung einer Dioxysäure zwei Hydroxylgruppen an.

Eruka- oder Brassikasäure.

$C_{21}H_{41}COOH$.

Smp. 33—34° C.

Sdp. (10 mm) 254·5° C., (15 mm) 264° C., (30 mm) 281° C.

Darstellung. Zur Gewinnung der Erukasäure wird Rüböl mit Alkali verseift, die Alkaliseifen in Bleiseifen umgewandelt und, trocken, wiederholt mit Äther extrahiert. Erukasaures Blei ist darin unlöslich und bleibt daher im Rückstande, während ölsaures und rapinsaures Blei in Lösung gehen. Nun zerlegt man die Bleiseife durch Salzsäure und kristallisiert die Fettsäuren unter guter Eiskühlung wiederholt aus Alkohol um. Schließlich erhält man die Erukasäure in Nadeln.[1]) Sie kann auch durch einfaches Umkristallisieren der Lösung der Rübölfettsäuren in Alkohol bei niedriger Temperatur erhalten werden.

Konstitution. Daß die Erukasäure eine ungesättigte Säure mit einer Doppelbindung ist, geht aus ihrem Additionsvermögen von 2 Atomen Brom hervor, sowie daraus, daß sie mit Permanganatlösung eine Dioxybehensäure liefert. Der Ort der Doppelbindung wurde von Baruch in analoger Weise ermittelt, wie für die Ölsäure.

Erst wurde die Erukasäure in Dibrombehensäure, diese durch alkoholisches Alkali in Behenolsäure umgewandelt, letztere durch konz. Schwefelsäure in die Ketobehenolsäure übergeführt und diese oximiert. Nun wurde mittels Schwefelsäure das dadurch entstandene Gemisch beider Oxime nach Beckmanns Verfahren umgelagert. Durch Einwirkung rauchender Salzsäure wurden die Produkte gespalten und dabei Oktylamin und Dodekandikarbonsäure einerseits, Pelargonsäure und 13-Aminotriskaidekansäure andererseits gewonnen. Hierdurch ist die Lage der doppelten Bindung zwischen dem 13. und 14. Kohlenstoffatome (Karboxylkohlenstoff = 1) erwiesen. Die Erukasäure besitzt mithin die Formel:

$$C_8H_{17}CH:CH(CH_2)_{11}COOH$$

---

[1]) Vgl. Websky (J. 1853, S. 443); Haußknecht (Ann. Bd. 143, S. 41); Reimer und Will (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 19, S. 3320).



Der Beweisgang läßt sich durch Formeln folgendermaßen ausdrücken:

$$C_8H_{17}CH : CH(CH_2)_{11}COOH \rightarrow C_8H_{17}CHBrCHBr(CH_2)_{11}COOH$$
$$\rightarrow C_8H_{17}C : C(CH_2)_{11}COOH \text{ (Behenolsäure).}$$

Diese gibt mit konz. Schwefelsäure

$$C_8H_{17}CO.CH_2(CH_2)_{11}COOH \text{ Ketobehenolsäure}$$

durch Oximierung: $C_8H_{17}C.CH_2(CH_2)_{11}COOH$
$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad\| $
$\qquad\qquad\qquad\qquad NOH$

Die Umlagerung mit Schwefelsäure ergibt:

$$C_8H_{17}NHCO(CH_2)_{12}COOH \text{ und } C_8H_{17}CONH(CH_2)_{12}COOH.$$

Die Spaltung mit konz. Salzsäure ergibt:

$C_8H_{17}NH_2$ Oktylamin	$C_8H_{17}COOH$ Pelargonsäure
und	und
$(CH_2)_{12}<^{COOH}_{COOH}$ n-Dodekandikarbonsäure	$(CH_2)_{12}<^{NH_2}_{COOH}$ 13-Aminotriskaidekansäure[1])

Da die Erukasäure mit Jodwasserstoff und Phosphor bei 200° C. in Behensäure umgewandelt wird,[2]) ist ferner ihre geradlinige Konstitution erwiesen. Die Tatsache, daß diese Säure beim Schmelzen mit Alkalihydrat Arachinsäure und Essigsäure liefert, läßt sich wie bei der Ölsäure auf eine Verschiebung der doppelten Bindung erklären, welche, falls man einen offenen Ring im ungefähren Sinne der nebenstehenden Zeichnung annimmt, nicht besonders schwierig vor sich gehen muß (Klimont).

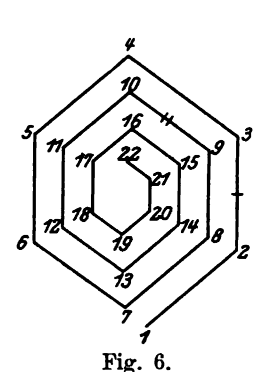


Fig. 6.

Mit Chlorschwefel in Benzollösung bildet die Erukasäure ein Additionsprodukt aus 2 Mol. Erukasäure und 1 Mol. Chlorschwefel.

Nachweis der Erukasäure mittels alkalischen Permanganats. Läßt man nach Hazura und Grüßner[3]) 30 g Erukasäure in 36 ccm konz. Kalilauge gelöst, verdünnt mit 2 Liter Wasser 10 Minuten lang mit 2 Liter 1·5 °/₀iger Chamäleonlösung stehen, so wird die Erukasäure zu Dioxybehensäure $C_{22}H_{44}O_4$ oxydiert. Diese Säure ist in heißem Alkohol ziemlich schwer, in kaltem kaum löslich, unlöslich in Äther und Wasser und schmilzt bei 132—134° C.

[1]) Vgl. Baruch (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1894, S. 176).
[2]) Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. II. Abt. 72, p. 366.
[3]) Monatshefte f. Chemie Bd. 9, S. 948.

Brassidinsäure.

$C_{21}H_{41}COOH$.

Smp. 60° C.; Sdp. (10 mm) 256° C., (15 mm) 265° C., (30 mm) 282° C.

Nach Reimer und Will[1]) gelangt man zur Brassidinsäure, indem man Erukasäure mit verdünnter Salpetersäure zum Schmelzen erwärmt und hierauf Natriumnitrit einträgt. Den festen Fettkuchen schmilzt man in reinem Wasser um und kristallisiert ihn sodann wiederholt aus heißem Alkohol (in kaltem Alkohol ist die Brassidinsäure schwer löslich).

Die Konstitution dieser Säure geht einerseits aus ihrer Bereitungweise und ihrem Halogenadditionsvermögen, andererseits daraus hervor, daß sie auch aus Behenolsäure durch Reduktion mittels Zink und Salzsäure entsteht. Sie ist zweifellos stereoisomer mit der Erukasäure, weshalb ihr folgende Formel zugeschrieben werden muß:

$$\begin{array}{l} C_8H_{17}CH \\ \quad\;\; \| \\ \quad\;\; CH\cdot(CH_2)_{11}COOH \end{array}$$

Technische Verwendung hat sie nicht gefunden.

Nachweis der Brassidinsäure mittels alkalischer Permanganatlösung. Ähnlich wie die Erukasäure geht die Brassidinsäure durch alkalische Permanganatlösung in Isodioxybehensäure $C_{22}H_{44}O_4$ über.[2]) Auch diese Säure ist in heißem Alkohol leichter löslich als in kaltem Alkohol und Äther. Smp. 98—99° C.

Isoerukasäure.

$C_{21}H_{41}COOH$.

Smp. 54—56° C.; Erstarrungsp. 52—51° C.

Die Säure wird analog der Isoölsäure aus Jodbehensäure durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge erhalten. Saytzeff schreibt ihr folgende Konstitution zu:[3])

$$CH_3(CH_2)_{18}CH:CH\cdot COOH.$$

Nachweis der Isoerukasäure mittels Kaliumpermanganats. Alexandroff und Saytzeff haben aus Isoerukasäure (ähnlich wie aus Isoölsäure) durch Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung eine Dioxysäure gewonnen, welche sie Paradioxybehensäure nennen.[4]) Sie besitzt einen Schmelzpunkt von 86—88° C.

---

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 19, S. 3321.
[2]) Monatsh. f. Chemie Bd. 10, S. 196.
[3]) Journ. f. prakt. Chemie 1892, S. 301; 1894, S. 58; 1894, S. 65.
[4]) Journ. f. prakt. Chemie 1894, Bd. 49, S. 63.

Aliphatische, ungesättigte Säuren $C_nH_{2n-3}COOH$.

Ob diese Säuren zwei Doppelbindungen oder eine dreifache Bindung besitzen, ist nicht festgestellt. Wahrscheinlicher ist das erstere. Die aus der Ölsäure durch Bromierung und Reduktion gewonnene Stearolsäure, welche ihrer Entstehungsweise zufolge eine Tripelbindung 9, 10 besitzen muß, ist mit keiner der natürlichen Säuren von gleicher empirischer Formel identisch. Andererseits kann aber Linolsäure in Stearinsäure übergeführt werden.

Bisher wurden von dieser Reihe nur Säuren der Formel $C_{17}H_{31}COOH$ aus Fetten isoliert. Sie addieren 4 Atome Brom und bilden bei der Oxydation Tetraoxystearinsäuren.

Schmelz- und Siedepunkte.

Linolsäure	bei —18° C noch flüssig.
Taririnsäure	Smp. 50·5° C.
Telfairasäure	Erstp. 6° C.; Sdp. (13 mm) 220—225° C.
Eläomargarinsäure . . .	Smp. 48° C.
Eläostearinsäure	„ 71° C.

Trockenfähigkeit.

Die Säuren der Reihe $C_n H_{2n-3}COOH$ sind die ersten Glieder, welche sog. trocknende Eigenschaften besitzen, d. h. sie ziehen aus der Luft begierig Sauerstoff an und verwandeln sich dabei in feste Körper, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich sind. Dieses Sauerstoffaufnahmsvermögen ist auch ihren Salzen eigen.

Bauer und Hazura haben diesen Vorgang eingehend studiert und kommen auf Grund ihrer experimentellen Untersuchungen zu folgenden Schlüssen über die Oxydation der trocknenden Fettsäuren.[1])

[1]) Monatshefte f. Chemie 1888, p. 459.

1. Die trocknenden Fettsäuren verhalten sich alle gleich gegenüber dem Sauerstoffe der Luft, nur ist die Schnelligkeit der Oxydation abhängig von dem Verhältnisse, in welchem die Linolsäure zu den der nächsten Reihe angehörigen Linolensäuren in den einzelnen trocknenden Ölen steht. Je mehr Linolensäuren vorhanden sind, desto rascher ist die Oxydation.

2. Die Oxydation beruht aber nicht nur in der Sättigung der freien Valenzen mit Sauerstoff, sondern es schiebt sich noch Sauerstoff zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff ein und es entstehen Oxydationsprodukte, welche alkoholische Hydroxylgruppen enthalten.

3. Zwischen der Oxydation der trocknenden Fettsäuren und ihrer Salze besteht kein Unterschied.

4. Wenn dünne Lagen trocknender Fettsäuren bei gewöhnlicher Temperatur jahrelang der Luft ausgesetzt werden, oder wenn die Temperatur, bei welcher die Oxydation stattfindet, auf etwa 80° C. erhöht wird, so findet nach beendigter Oxydation eine Anhydridbildung statt. Es entstehen schließlich aus den harzartigen klebrigen Oxydationsprodukten feste Körper, welche in Äther unlöslich sind, aber durch Erhitzen mit Alkalien wieder in ätherlösliche Säuren verwandelt werden können.

5. Überdies beteiligen sich an allen Prozessen, welche als „das Trocknen“ der Öle bezeichnet werden, nur die Linolsäure, die Linolen- und Isolinolensäure.

Verhalten gegen Reagentien.

Im Gegensatze zu den Säuren mit einer Doppelbindung vermögen sie im allgemeinen nicht durch salpetrige Säure usw. in Isomere umgewandelt zu werden. Eine eigentümliche Art der Isomerie zeigt die Eläomargarinsäure. Sie schmilzt bei 48° C. und verändert sich im Dunkeln nicht. Dem Lichte für sich oder in ätherischer Lösung ausgesetzt, verwandelt sie sich alsbald in die bei 71° C. schmelzende, isomere Eläostearinsäure. Dieser Vorgang tritt auch bei der geringsten Einwirkung eines aggressiven Reagens ein, so z. B. schon bei der Zersetzung von Eläomargarinsäureseifen durch Mineralsäuren (Klimont).

Charakterisiert sind die Säuren dieser Reihe durch die Aufnahme von 4 Atomen Brom und Anlagerung von 4 Hydroxylgruppen bei gemäßigter Oxydation. Sowohl die Tetrabromide als auch die Tetraoxystearinsäuren besitzen ganz charakteristische Eigenschaften.

Linolsäure.

$C_{17} H_{31} COOH$.

Dichte (14° C.) 0·9206.

Bei —18° C. noch flüssig.

Die Linolsäure kommt als Glyzerid in vielen flüssigen Pflanzenölen vor.[1])

Vorherrschend ist ihr Glyzerid in den sog. trocknenden Ölen, insbesondere im Leinöl, Hanföl und Mohnöl.

Darstellung. Nach Reformatzky[2]) verseift man Leinöl mit Natronlauge und fällt die wässerige Salzlösung mit Chlorcalcium. Hierauf saugt man den Niederschlag ab, trocknet und extrahiert ihn mit Äther. Aus der ätherischen Lösung wird das Lösungsmittel abgetrieben, aus dem Rückstande die freie Säure durch Salzsäure ausgeschieden, dann in einer entsprechenden Menge Alkohol gelöst, mit Ammoniak neutralisiert und durch wässerige Chlorbaryumlösung gefällt. Das Baryumsalz wird filtriert und wiederholt aus Äther umkristallisiert. Schließlich befreit man die Säure aus dem Baryumsalze durch Mineralsäuren und verestert sie mit Äthylalkohol und Salzsäure zu Linolsäureäthylester. Dieser wird erst mit Wasser, sodann mit Alkohol und nachher wieder mit Wasser gewaschen und hierauf einer fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Der bei 180 mm zwischen 270 und 275° C. übergehende Anteil wird aufgefangen und durch Verseifen mit verdünnter Natronlauge zerlegt. Die aus dem Natronsalze befreite Säure ist jedoch noch nicht chemisch rein; um sie rein zu gewinnen, muß man sie in das Tetrabromid überführen und dieses durch Zink und alkoholische Salzsäure zu Linolsäure reduzieren.

Konstitution. Von der Linolsäure ist festgestellt, daß sie 4 Atome Brom addiert[3]) und durch verdünnte Permanganatlösung in schwach alkalischer Lösung eine Tetraoxysäure, die Sativinsäure, bildet.[4]) Sie kann mithin nur 2 Doppelbindungen oder eine dreifache Bindung enthalten. Der Ort der Doppelbindung geht einigermaßen aus den Abbauprodukten hervor, welche man bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Linolsäure erhält. Das immer wiederkehrende Produkt, das durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd, Braunstein und Schwefelsäure, neutrale oder sehr stark alkalische Permanganatlösung erhalten wird, ist

---

[1]) Hazura und Grüßner (Monatshefte f. Chemie Bd. 9, S. 953).

[2]) Journ. f. prakt. Chemie Bd. II, S. 41 u. 534.

[3]) Hazura (Monatshefte f. Chemie Bd. 8, S. 149).

[4]) Hazura und Friedreich (Monatshefte f. Chemie Bd. 8, S. 158).

Azelaïnsäure $COOH(CH_2)_7COOH$, eine zweibasische Säure mit 9 Kohlenstoffatomen. Da ein anderes Hauptabbauprodukt bei neutraler oder schwach saurer Oxydation nicht beobachtet werden konnte, ist es höchst wahrscheinlich, daß sich eine ungesättigte Bindung zwischen dem 9. und 10. Kohlenstoffatom befindet. Da die Linolsäure ferner nach Peters[1]) bei 200° C. von Jodwasserstoff und Phosphor zu Stearinsäure reduziert wird, so ist hierdurch auch ihre lineare Struktur festgestellt.

Nimmt man in der Linolsäure einen offenen Ring an, etwa im Sinne der nachfolgenden Zeichnung, so findet durch den Wechsel der ungesättigten Bindung 9, 10 nach den benachbarten Stellungen nach 4, 5 und 15, 16 auch die Tatsache leichter Erklärung, daß die Linolsäure beim Schmelzen mit Alkali neben Azelaïnsäure Myristinsäure, mit stark alkalischer Permanganatlösung oxydiert auch Buttersäure liefern kann, ferner, daß Schmelzen mit Alkali auch Essigsäure und Ameisensäure ergibt. Ein Körper, der auf noch eine andere als die gekennzeichnete Lage der Doppelbindungen schließen ließe, ist nicht aufgefunden worden.

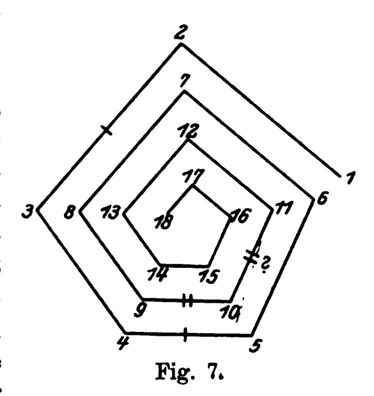


Fig. 7.

Die zweifach ungesättigte Natur erklärt die überaus leicht erfolgende Oxydation der Linolsäure an der Luft,[2]) welche bei den Salzen nach Hazura und Bauer[3]) noch leichter als bei der freien Säure auftritt. Hierbei geht sie in sog. Oxyoleïnsäure und schließlich in einen in allen Lösungsmitteln unlöslichen Körper, das Linoxyn, über.

Ihre Salze besitzen die Eigentümlichkeit in den gewöhnlichen Fettlösungsmitteln mehr oder minder leicht löslich zu sein. Sogar das Baryt- und das Kalksalz lösen sich in siedendem Alkohol. Das Bleisalz und das Barytsalz ist in Äther leicht löslich.

Das Zinksalz kristallisiert, die anderen Salze sind amorph.

Nachweis der Linolsäure (nach Hazura).[4]) Sie gibt mit Brom ein Tetrabromid $C_{17}H_{31}Br_4COOH$ vom Schmelzpunkte 114 bis 115° C., welches zum Unterschiede vom Dibromide der Ölsäure

[1]) Monatshefte f. Chemie Bd. 7, S. 553.
[2]) Mulder (Jahresber. 1865, S. 324).
[3]) Monatshefte f. Chemie Bd. 9, S. 460.
[4]) Monatshefte f. Chemie Bd. 9, S. 946.

in Petroleumäther schwer löslich ist. In vielen anderen Lösungsmitteln ist es leicht löslich.

Mit alkalischer Permanganatlösung oxydiert, gibt sie eine Tetraoxystearinsäure, die Sativinsäure. Diese ist außerordentlich charakteristisch. In kaltem Wasser unlöslich, in heißem Wasser schwer löslich, kristallisiert sie daraus in langen Nadeln oder Prismen. In heißem Alkohol, Benzol und Eisessig ist sie leicht löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 173° C.

Eläomargarinsäure.

$C_{17}H_{31}COOH$.

Smp. 48° C.

Die Samen des japanischen Ölfirnisbaumes (Elaeococca vernicia) enthalten das sog. Holzöl, welches nach Cloëz[1]) aus den Glyzeriden der Eläomargarinsäure und Ölsäure besteht. Die Eläomargarinsäure selbst ist in reinem Zustande erst von Maquenne[2]) und von Kametaka[3]) gewonnen worden; äußerst leicht (schon beim Ausscheiden aus ihren Alkalisalzlösungen durch Mineralsäuren oder am Lichte) verwandelt sie sich in eine isomere, feste Säure, die Eläostearinsäure. Die Säure ist in Alkohol und Äther leicht löslich; dem Lichte ausgesetzt, wird sie jedoch in Alkohol unlöslich. Sie wird an der Luft, ebenso wie ihr Glyzerid, infolge Sauerstoffabsorption leicht klebrig.

Sie liefert wie die Linolsäure ein Tetrabromid vom Smp. 114 bis 115° C. und eine Tetraoxystearinsäure vom Smp. 173° C.

Eläostearinsäure.

$C_{17}H_{31}COOH$.

Smp. 71° C.

Entsteht aus der Eläomargarinsäure durch Einwirkung von Mineralsäuren und unter dem Einflusse des Lichtes. Am besten erhält man sie, wenn man Eläomargarinsäure in Äther löst und bei Licht stehen läßt. Nach einigen Tagen scheidet sich die Eläostearinsäure reichlich aus.

[1]) Bull. Soc. Chim. Bd. 26, S. 286 und Bd. 28, S. 24.
[2]) Compt. rend. Bd. 13, S. 135 u. 697.
[3]) Journ. Chem. soc. 1903, S. 1042.

Taririnsäure.

$C_{17}H_{31}COOH$.

Smp. 50·5° C.

Arnaud[1]) isolierte aus dem Fette der Früchte von Picramnia *Low* oder Tariri ein Glyzerid, welches nach der Verseifung eine Säure der Formel $C_{18}H_{32}O_2$ ergab. Da dieselbe ein Dibromid vom Schmelzpunkte 32° C. und ein Tetrabromid vom Schmelzpunkte 125° C. lieferte, ist die Zugehörigkeit zu den ungesättigten Fettsäuren zweifellos. Daß die Taririnsäure eine aliphatische Säure ist, geht daraus hervor, daß sie bei 200° C. mit Jodwasserstoff und Phosphor Stearinsäure liefert,[2]) und da sie bei der Oxydation mit Salpetersäure und starker, alkalischer Permanganatlösung in Adipinsäure und Laurinsäure zerfällt, muß sie, nachdem die erstere eine sechsatomige, zweibasische, die letztere eine zwölfatomige, einbasische Säure ist, bei 6, 7 eine mehrfache Bindung besitzen. Ihre Formel ist vielleicht:

$$CH_3(CH_2)_{10}C \vdots C(CH_2)_4COOH.$$

Telfairiasäure.

$C_{17}H_{31}COOH$.

Sdp. (13 mm) 220—225° C.

Erstarrungsp. 6° C.

Thoms untersuchte das Koemeöl und erhielt bei der fraktionierten Destillation der Fettsäuren eine Säure von der Formel $C_{18}H_{32}O_2$, welche ein Tetrabromid vom Schmelzpunkte 57—58° C. und eine Tetraoxystearinsäure vom Schmelzpunkte 177° C. lieferte.

Eine Säure der Formel $C_{17}H_{31}COOH$, welche mit den bisher bekannten Säuren nicht identisch sein soll, kommt nach Kaßner im Hirseöl vor.[3])

[1]) Bull. soc. chim. Bd. III, S. 7 u. 233.
[2]) Compt. rend. Bd. 122, S. 1000.
[3]) Arch. f. Pharmazie Bd. 25, S. 1081.

Aliphatische, ungesättigte Säuren $C_nH_{2n-5}COOH$.

Die Säuren dieser Reihe sind noch wenig untersucht; ihre Eigenschaften ähneln denjenigen der Reihe $C_nH_{2n-3}COOH$. Charakterisiert sind sie durch die Fähigkeit, 6 Atome Halogen zu addieren und 6 Hydroxylgruppen anzulagern.

Linolensäure.

$C_{17}H_{29}COOH$.

Gelegentlich seiner Untersuchungen über die Lein- und Hanfölsäuren erhielt Hazura ein Bromadditionsprodukt, welches als Hexabromid einer Säure $C_{18}H_{30}O_2$ erkannt wurde.[1] Dieses Hexabromid (Smp. 177° C.) wurde durch Zink- und Salzsäure zu Linolensäure reduziert. Später haben Hehner und Mitchell gleichfalls bei der Oxydation der Leinölsäuren diese Angaben im wesentlichen bestätigt, da sie ebenfalls ein zu Linolensäure reduzierbares Hexabromid erhielten.[2] Hazura zeigte, daß Linolensäure, mit Kaliumpermanganat oxydiert, unter Anlagerung von 6 Hydroxylgruppen die charakteristische Linusinsäure liefert. Er erhielt sie mehrmals wieder, so daß an ihrer Existenz kaum zu zweifeln ist. Es darf jedoch nicht unerwähnt bleiben, daß die Existenz dieser Säure wiederholt bestritten wurde.[3]

Die Linolensäure besitzt den eigentümlichen Geruch der Firnisse.

Isolinolensäure.

$C_{17}H_{29}COOH$.

Diese Säure wurde nicht dargestellt, sondern nur deshalb von Hazura[4] vermutet, weil neben der Linusinsäure durch Oxydation der Linolensäure mit Permanganat eine isomere Isolinusinsäure erhalten wurde. Wahrscheinlich ist hier eine leicht mögliche Stereoisomerie vorhanden (Klimont).

[1]) Monatshefte für Chemie Bd. 8, S. 268 u. 158; Bd. 9, S. 204.
[2]) Analyst 1898, S. 313.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. 1890, pag. 529.
[4]) Monatshefte für Chemie Bd. 9, S. 180.

Aliphatische, ungesättigte Säuren $C_nH_{2n-7}COOH$.

Die Natur dieser Säuren ist noch gar nicht erschlossen. Ihre Existenz ist zweifelhaft, obgleich sie neuerdings wieder aufgefunden worden sein sollen.

Isansäure.

$C_{13}H_{19}COOH$.

Smp. 41 °C.

Hébert schreibt diese Formel einer Säure zu, welche er aus dem Samenfette von Isano isolierte.[1] Die Formel ist jedoch nicht sichergestellt. Da sie nur 2 Atome Brom addiert, ist es sogar fraglich, ob diese Säure überhaupt der aliphatischen Reihe angehört. Sie besitzt einen charakteristischen Geruch.

Terapinsäure.

$C_{16}H_{25}COOH$.

Auf die Existenz dieser Säure wurde von Heyerdahl daraus geschlossen, daß die Fettsäuren des Lebertrans ein Bromadditionsprodukt $C_{17}H_{26}Br_8O_2$ liefern.[2]

Säuren $C_{19}H_{31}COOH$ und $C_{23}H_{39}COOH$.

Diese Säuren sollen in den Heringölen vorkommen.[3]

---

[1] Chem.-Ztg. 1901, S. 282 u. Bull. soc. chim. 1896, S. 941.
[2] Cod liver oil. v. P. Möller, London u. Christiania 1895.
[3] Vgl. Chem.-Ztg. 1899, S. 996.

Cyklische, ungesättigte Säuren.

Die Kerne der Samen von Taraktogenos Kurzii enthalten ein Öl, welches, verseift, Fettsäuren liefert, die neben Palmitinsäure ein Gemisch homologer Säuren erkennen lassen; diese gehören nicht der aliphatischen Reihe an; denn obwohl sie die Zusammensetzung der Linolsäurereihe $C_n H_{2n-4} O_2$ zeigen, vermögen sie nur 2 Atome Brom zu addieren. Hieraus und aus anderen Gründen muß auf den zyklischen Charakter dieser Säuren geschlossen werden.[1])

Chaulmugrasäure.

$C_{17}H_{31}COOH$.

Smp. 68° C.

Sdp. (20 mm) 247—248° C.

Optisch aktiv, $[\alpha]_D + 56^0$.

Power und Gornall isolierten diese Säure durch Umkristallisieren aus der Fettsäure des Chaulmugraöles.

Ihre Konstitution als cyklische Säure basiert auf folgenden Beobachtungen: Chaulmugrasäure ergibt mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor behandelt eine Säure gesättigter Natur $C_{17}H_{33}COOH$. Dieselbe Säure entsteht, wenn man Dihydrobromchaulmugrasäure mit Zink und Alkohol reduziert. Dies ist bei der angegebenen elementaren Zusammensetzung nur möglich, wenn 2 Wasserstoffe beim Ringschluß verwendet würden. Daß die Chaulmugrasäure nur 2 Atome Brom addiert, wurde bereits angegeben.

Mit Kaliumpermanganat liefert die Chaulmugrasäure Dioxydihydrochaulmugrasäure von der Zusammensetzung

$$C_{17}H_{31}(OH)_2COOH,$$

ferner bei starker Oxydation zwei zweibasische Säuren

$$C_{15}H_{28}(COOH)_2 \text{ und } C_{15}H_{28}O(COOH)_2.$$

[1]) Journ. chem. Soc. 1904, pag. 843.

Gesättigte Monooxysäuren.

$C_nH_{2n}OHCOOH$.

Lanopalminsäure.

$C_{15}H_{30}(OH)COOH$.

Smp. 87—88° C.

Erstarrungspunkt 83—85° C.

Gelegentlich einer eingehenden Untersuchung über das Wollfett berichteten Darmstädter und Lifschütz, daß es ihnen gelungen sei, aus den in kaltem Alkohol leicht löslichen Kaliseifen des Wollfettes eine Säure zu isolieren, welche in Wasser unlöslich, in verdünntem Alkohol und in Äther jedoch leicht löslich ist. Die Säure besitzt ferner die Eigentümlichkeit, sich in Alkalien erst auf Zusatz von Alkohol oder in der Hitze zu lösen.

Oxymargarinsäure.

$C_{16}H_{32}(OH).COOH$.

Smp. 80° C.

Im Leichenwachse soll diese gesättigte Oxysäure nach Ebert[1]) neben Palmitinsäure und Margarinsäure vorkommen. Um sie von den begleitenden Säuren zu trennen, fällt man erst diese durch Magnesiumacetat in alkoholischer Lösung, filtriert die Magnesiaseifen ab, versetzt hierauf die Lösung mit alkoholischer Bleizuckerlösung, wodurch das Bleisalz der Oxymargarinsäure herausfällt.

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 8, S. 1775.

1,10-Oxystearinsäure.

$CH_3(CH_2)_7CH(OH)(CH_2)_8COOH$.

Smp. 83—85° C. (Saytzeff).

Erstarrungspunkt 68—65° C.

Die β-Sulfostearinsäure bildet sich stets, wenn Schwefelsäure auf Ölsäure oder Elaïdinsäure einwirkt. Beim Behandeln mit Kalilauge geht die β-Sulfostearinsäure in β-Oxystearinsäure über. Daher entsteht diese Säure auch gelegentlich der Schwefelsäureverseifung der Fette bei der nachherigen Neutralisierung mit Ätzalkalien. Um sie rein darzustellen, geht man von einem Olivenöle aus, welches von seinen festen Bestandteilen durch Ausfrieren befreit wurde, mithin ziemlich reines Trioleïn darstellt. Dasselbe wird mit 38—40% seines Gewichtes Vitriolöl behandelt, sodann nach erfolgter Einwirkung mit Kalilauge verseift. Durch Zerlegen mit Mineralsäuren wird die Oxystearinsäure ausgeschieden. Die rohen Säuren stellen eine halbfeste Masse dar; durch wiederholtes Umkristallisieren aus Äther kann die Oxysäure vom Schmelzpunkte 83—85° C. rein erhalten werden.[1]) Die Säure löst sich leicht in absolutem Alkohol, schwerer in Äther.

Die Konstitution dieser Oxystearinsäure ist, wie Shukoff und Schestakoff ermittelten,[2]) diejenige einer 1,10-Säure, da sie bei der Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung eine Ketosäure bildet, welche bei der Oximierung, Beckmannschen Umlagerung und Spaltung Pelargonsäure, Aminopelargonsäure, Oktylamin und Sebacinsäure lieferte. Diese Spaltungsprodukte sind aber identisch mit den bei der Ölsäure erhaltenen und können nur aus einer 1,10-Oxysäure entstehen. Mithin ist die obige Konstitutionsformel erwiesen.

1,11-Oxystearinsäure.

$CH_3(CH_2)_6CH(OH).(CH_2)_9COOH$.

Smp. 84—85° C.

Bei der Behandlung von Isoölsäure mit Schwefelsäure bildet sich eine Sulfostearinsäure, welche unter Einwirkung von Kalilauge in Oxystearinsäure übergeht; desgleichen kann sie aus der

---

[1]) Vgl. Frémy (Ann. chim. Bd. II, S. 65 u. 113); Saytzeff (Journ. f. prakt. Chemie Bd. II, S. 35 u. 369); Geitel (Journ. f. prakt. Chemie Bd. II, S. 37 u. 81); Liechti u. Suida (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 16, S. 2458).

[2]) Vgl. Shukoff und Schestakoff (Journ. f. prakt. Chemie 1903, S. 418).

durch Jodwasserstoffanlagerung an Isoölsäure erhaltenen Jodstearinsäure mit Silberoxyd erhalten werden. Sie unterscheidet sich von der β-Stearinsäure durch das leichtere Lösungsvermögen in Äther.

Ihre Konstitution als 1,11-Säure schließen Shukoff und Schestakoff aus folgenden Umständen:[1]) Chromsäure oxydiert in essigsaurer Lösung zu Sebacinsäure, Nonamethylendikarbonsäure und einer Ketostearinsäure. Da diese Oxystearinsäure aus Isoölsäure, letztere aber durch Destillation aus der 1,10-Oxystearinsäure entsteht, so kann die Isoölsäure die Doppelbindung nur in der 9, 10 oder 10, 11 Stellung einnehmen. Die aus ihr dargestellten Oxy- bzw. Ketosäuren können, da sie von der 1,10-Säure verschieden sind, den Sauerstoff nur in der 1,9 oder 1,11 Stellung besitzen. Nachdem die auf anderem Wege dargestellte und ihrer Konstitution nach unzweideutig bestimmte 1,9-Ketostearinsäure von der aus dieser Oxystearinsäure erhaltenen verschieden ist, so kann letztere nur eine 1,11-Säure sein. Damit wäre die Entstehung von Sebacinsäure und Nonamethylendikarbonsäure bei der Spaltung dieser Säure erklärt.

Stearolakton.

$C_{18}H_{34}O_2$.

$C_{14}H_{29}CH(CH_2)_2COO$ (Ringschluss zwischen CH und O)

Smp. 51·2° C.

Nach Geitel[2]) entsteht bei der Einwirkung von Vitriolöl auf Ölsäure neben der β-Oxystearinsäure und dem Anhydride $C_{36}H_{70}O_5$ auch das Stearolakton. Es kann in größerer Ausbeute entstehen, wenn man eine auf 0° C. gekühlte Ölsäure mit Schwefelsäuremonohydrat sulfuriert.[3]) v. Schmidt wies nach,[4]) daß Ölsäure durch Erhitzen mit Chlorzink auf 185° C. in ein festes Fett übergeht, welches Stearolakton enthält. Die Laktonkonstitution erhellt daraus, daß es durch Alkalien wieder in das Alkalisalz der γ-Oxystearinsäure verwandelt wird.

Stearolakton entsteht auch bei der trockenen Destillation von Oxyfettsäuren, da es selbst unzersetzt destillierbar ist. In den normalen Fettlösungsmitteln und in alkoholischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich, in Wasser unlöslich.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie 1903, S. 417.
[2]) Journ. f. prakt. Chemie Bd. II, S. 37 u. 84.
[3]) Compte rend. 1897, S. 466.
[4]) Monatsh. f. Ch. 1880, S. 71.

Konstitution. Bei einem Lakton kann die Karboxylgruppe nur in der γ- oder δ-Stellung in die Kette eingreifen. Shukoff und Schestakoff haben nachgewiesen, daß das Stearolakton ein γ-Lakton ist.[1])

Fig. 8.

Die Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung führt nämlich zu einer Ketosäure nebst Bernsteinsäure. Die Ketosäure wurde oximiert (wobei nur ein Oxim entstand), dieses nach Beckmanns Verfahren umgelagert, wobei Bernsteinsäuretetradekylamid

$$CH_3(CH_2)_{13}NHCO.(CH_2)_2COOH$$

gebildet wurde. Dieses ließ sich mit Salzsäure in Bernsteinsäure und Tetradekylamin spalten. Der Reaktionsmechanismus war folgender:

$$C_{14}H_{29}CHOH.(CH_2)_2COOH \longrightarrow C_{14}H_{29}CO(CH_2)_2COOH \longrightarrow$$

$$C_{14}H_{29}\underset{\substack{\| \\ NOH}}{C}.(CH_2)_2COOH \longrightarrow C_{14}H_{29}NH \mid CO(CH_2)_2COOH \longrightarrow$$

$$C_{14}H_{29}NH_2 \quad \text{und} \quad COOH(CH_2)_2COOH.$$

Hierdurch ist die Stellung als γ-Lakton erwiesen.

Der Übergang der Ölsäure durch Schwefelsäure und Chlorzink in das γ-Lakton läßt sich leicht mit Hilfe eines offenen Kohlenstoffringes erklären. Nehmen wir einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring an, so ist es deutlich, daß infolge vizinaler Stellungen die doppelte Bindung von 9, 10 nach 3, 4 oder 4, 5 wahrscheinlich nach intermediärer Hydroxylgruppenanlagerung und Abspaltung wechseln kann. Ist die Hydroxylgruppe in 4, so erfolgt sofort Schließung des Laktonringes (Klimont).

Oxystearinsäureanhydrid.

$$C_{36}H_{70}O_5 (?).$$

Nach Sabanejew[2]) entsteht bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Ölsäure neben der 1,10-Oxystearinsäure dieses Anhydrid. Ebenso geht die letztere Säure schon durch Erhitzen auf 130—150° C. in dasselbe Anhydrid über. Dieses wieder verwandelt sich nach Geitel bei Behandlung mit Alkalien in sog. γ-Oxystearinsäure.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie S. 1903, 418.

[2]) Journ. d. russ. chem. Gesellsch. Bd. 18, S. 47.

Coccerinsäure.

$C_{30}H_{60}OH.COOH$

Smp. 92—93° C.

Liebermann[1]) isolierte aus dem Cochenillewachse diese Säure, indem er das Wachs mit Alkalien verseifte, die Seifen mit Chlorcalciumlösung fällte, hierauf den Coccerylalkohol mit Alkohol extrahierte und die Kalkseifen mit Salzsäure zerlegte.

Die Coccerinsäure ist in den gewöhnlichen, organischen Lösungsmitteln schwer löslich. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert sie Pentadekylsäure $C_{15}H_{30}O_2$.

---

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1896, S. 618 u. 2890; Bd. 18, S. 1980.

Gesättigte Dioxysäuren.

$C_nH_{2n-1}(OH)_2COOH$.

Dioxystearinsäure.

$C_{17}H_{33}(OH)_2COOH$.

Smp. 141—143° C.

Juillard[1]) hat eine Säure von dieser Formel als Glyzerid im Rizinusöle entdeckt. Zu ihrer Isolierung wurden die Fettsäuren des Rizinusöles längere Zeit bei niedriger Temperatur (unter 12° C.) kristallisieren gelassen. Es scheiden sich Stearinsäure und Dioxystearinsäure aus. Die festen Fettsäuren werden von den flüssigen durch Abpressen befreit und hierauf wird mit heißem Toluol behandelt. Stearinsäure geht in Lösung, Dioxystearinsäure bleibt zurück; sie wird wiederholt aus heißem Alkohol umkristallisiert. Sie läßt sich durch Reduktion in Stearinsäure überführen und spaltet leicht Wasser unter Bildung einer zweibasischen Äthersäure ab.

$$\begin{matrix} C_{17}H_{33}(OH)_2COOH \\ C_{17}H_{33}(OH)_2COOH \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} C_{17}H_{33}OH.COOH \\ >O \\ C_{17}H_{33}OH.COOH \end{matrix}$$

Lanocerinsäure.

$C_{29}H_{57}(OH)_2COOH$.

Smp. 104—105° C.

Erstarrungsp. 103—101° C.

Darmstädter und Lifschütz[2]) verseiften das Wollfett mit alkoholischem Kalihydrat und isolierten sodann daraus die Fett-

---

[1]) Cf. Juillard (Bull. soc. chim. 1895, Bd. III, S. 13 u. 238).
[2]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1896, S. 1474 und 2893.

säuren. Dieselben in Alkohol gelöst, ergaben auch eine Säure, welcher die obige Formel zugeschrieben wurde. Die am meisten charakteristische Eigenschaft der Lanocerinsäure ist diejenige, schon beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt unter Wasserabspaltung ein Lakton zu bilden.

Sie ist in wässeriger Kalilauge schwer löslich, leichter in verdünnter, alkoholischer Lauge.

Die aus ungesättigten Fettsäuren durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhältlichen, gesättigten Oxyfettsäuren sind bei den ungesättigten Säuren einzeln besprochen worden.

Ungesättigte Oxysäuren.

$C_nH_{2n-2}OH.COOH$.

Von den Säuren dieser Reihe ist natürlich vorkommend nur die Rizinusölsäure bekannt. Diese Säure, die aus ihr mittels salpetriger Säure entstehende Rizinelaïdinsäure und die Isorizinolsäure bilden die einzigen Vertreter dieser Gruppe.

Sie sind durch das Additionsvermögen von 2 Halogenatomen und die Anlagerungsfähigkeit zweier Hydroxylgruppen, mithin durch eine Doppelbindung charakterisiert. Von den einfach ungesättigten Säuren unterscheiden sie sich hauptsächlich durch ihre Polymerisationsfähigkeit. Auch sind sie infolge eines asymmetrischen Kohlenstoffatomes, welches die Hydroxylgruppe trägt, optisch aktiv.

Rizinolsäure.

$C_{17}H_{32}OH.COOH$.

Smp. 4—5° C.

Sdp. (15 mm) 250° C. (siedet unter teilweiser Zersetzung).

Optisch aktiv, $[\alpha]_D = + 6{\cdot}25^0$.

Rizinolsäure bildet als Glyzerid den Hauptbestandteil des Rizinusöles. Um diese Säure rein zu gewinnen, verseift man nach Claus zunächst Rizinusöl mit Natronlauge und fällt die wässerige Lösung fraktioniert mit Chlorcalcium. Das erste Drittel der Fällung wird verworfen, aus den übrigen Fällungsprodukten werden die Säuren durch Salzsäure abgeschieden.[1]) Nunmehr löst man in Alkohol und läßt bei — 10° C. Palmitin- und Stearinsäure auskristallisieren. Nach dem Filtrieren und Verjagen des Lösungsmittels bleibt die Rizinolsäure im Rückstande. Krafft[2])

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 9, S. 1916.
[2]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 21, S. 2731.

unterwarf die rohen Rizinusölfettsäuren nach dem Abkühlen in einer Kältemischung einer Pressung, wobei die Temperatur höchstens auf 10—12° C. steigen durfte. Die von dem flüssigen Anteile befreiten Fettsäuren wurden aus Alkohol mehrmals umkristallisiert; es blieb eine kristallinische Masse vom Schmelzpunkte 16° C. zurück, welche jedoch, wie Juillard[1]) zeigte, noch nicht rein ist. Um reine Rizinolsäure zu erhalten, wird diese Masse in das Baryumsalz verwandelt und wiederholt aus Alkohol umkristallisiert.

Die Rizinolsäure ist in Alkohol, Äther usw. leicht löslich. Sie besitzt die Fähigkeit, sich schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht zu polymerisieren. Wenigstens schreibt H. Meyer[2]) die Zähflüssigkeit einer alten Rizinolsäure der Bildung von Polyrizinolsäuren zu, welche sich beim Kochen mit Alkali in die Rizinolsäure zurückverwandeln lassen. Um so mehr ist dies bei der trockenen Destillation der Fall. Hierbei spaltet sich leicht Önanthaldehyd ab und im Kolben bleibt ein in allen Lösungsmitteln unlöslicher Körper zurück, welcher offenbar durch Polymerisation und Anhydridbildung entstanden ist.

Die Salze der Rizinolsäure verhalten sich ähnlich, wie diejenigen der Ölsäure; insbesondere das Bleisalz ist in Äther löslich, das Calcium- und Baryumsalz sind alkohollöslich.

Konstitution. Da die Rizinolsäure Brom unter Bildung des Dibromids $C_{18}H_{34}Br_2O_3$ addiert, ist ihre ungesättigte Natur erwiesen. Außerdem ist sie imstande, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 100° C. ein sirupöses Acetylderivat zu bilden. Daraus folgt das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe. Sowohl ihre aliphatische Natur, als auch der Ort der Doppelbindung und die Stellung der Hydroxylgruppe läßt sich aus den Abbauprodukten ihrer Oxydation und den Zersetzungsprodukten bei ihrer Destillation folgern: Verdünnte Salpetersäure liefert Önanthsäure, Azelaïnsäure und Oxalsäure. Da die Azelaïnsäure eine Dikarbonsäure mit 9 Kohlenstoffatomen ist und die Doppelbindung meist unter Entstehung einer Dikarbonsäure gespalten wird, so liegt diese zwischen dem 9. und 10. Kohlenstoffatom. Die Bildung einer Säure mit 7 Kohlenstoffatomen, nämlich der Önanthsäure, weist darauf hin, daß die Hydroxylgruppe am 12. Kohlenstoffe zur Karboxylgruppe aboxydiert wurde. Damit im Einklange steht die Beobachtung, daß Rizinusöl bei der Destillation im luftverdünnten Raume Önanthaldehyd und Undecylensäure

[1]) Bull. soc. chim. 1895, S. 240.
[2]) Arch. d. Pharm. Bd. 235, S. 184.

$CH_2:CH(CH_2)_8.COOH$ liefert.[1]) Da alle diese Spaltungsprodukte der aliphatischen Reihe angehören, so wird der Rizinolsäure die folgende Konstitution zugeschrieben:[2])

$$CH_3(CH_2)_5CH(OH).CH_2CH:CH(CH_2)_7COOH.$$

Goldsobel hat für diese Konstitutionsformel den direkten Beweis erbracht:[3])

Rizinolsäure wurde in Wasser suspendiert und die zur Anlagerung zweier Bromatome berechnete Brommenge zufließen gelassen. Durch Abspaltung des Broms mit alkoholischem Kali entstand Rizinstearolsäure, welche mit konzentrierter Schwefelsäure eine Ketoxystearinsäure liefert, für die zwei Formeln möglich sind:

$$CH_3(CH_2)_5CH.OH.CH_2COCH_2(CH_2)_7COOH \text{ (a) und}$$
$$CH_3(CH_2)_5CH.OH.CH_2CH_2CO(CH_2)_7COOH \text{ (b).}$$

Die Formel a ist unwahrscheinlich, weil die neue Säure, mit Ammoniak behandelt, die Pyrrolreaktion gibt, was nur bei der α, δ-Stellung der Hydroxylgruppe zur Ketongruppe möglich ist. Außerdem wurde die Richtigkeit dieser Annahme, wie später dargetan werden wird, experimentell erwiesen.

Legt man die Formel b zugrunde, so geht diese Säure bei der Behandlung mit Hydroxylamin in Ketoximoxystearinsäure über, für welche sich folgende zwei Formeln voraussehen lassen:

$$CH_3(CH_2)_5CH.OH.CH_2.CH_2\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}(CH_2)_7COOH$$

und

$$CH_3(CH_2)_5CH.OH.CH_2CH_2\underset{\underset{HON}{\|}}{C}(CH_2)_7COOH$$

Die Ketoximoxystearinsäure wurde nicht isoliert, sondern sofort nach der Beckmannschen Methode umgelagert und mittels rauchender Salzsäure gespalten. Es wurden vier Spaltungsprodukte erhalten, welchen folgende Konstitution zugeschrieben wird:

$$CH_3(CH_2)_5\underbrace{CH.CH_2CH_2CO}_{O} \text{ Dekansäurelakton}$$

und

$$NH_2(CH_2)_7COOH \text{ 8-Aminooktansäure,}$$

---

[1]) Krafft (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 10, S. 2035).

[2]) Journ. f. prakt. Chemie 1900, S. 62 u. 363; Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1894, S. 3621.

[3]) Ber. d. Deutsch. chem. Gesellschaft 1894, S. 3121.



ferner: $COOH.(CH_2)_7COOH$ Azelaïnsäure

und $CH_3(CH_2)_5CH.CH_2CH_2$ α-Hexyltrimethylenimin,
(CH und CH₂ über NH ringförmig verbunden)

Hieraus muß geschlossen werden, daß der Rizinstearolsäure entweder die Formel

$$CH_3(CH_2)_5CH.OH.CH_2C \vdots C(CH_2)_7COOH \quad (\alpha)$$

oder die Formel

$$CH_3(CH_2)_5CH.OH.CH_2CH_2C \vdots C(CH_2)_6COOH \quad (\beta)$$

zugrunde gelegen ist.

Da die Rizinstearolsäure ihre Tripelbindung dort hat, wo die Rizinolsäure ihre Doppelbindung besitzt, wären auch für die Rizinolsäure zwei Formeln α und β möglich; allein eine Säure nach der Formel β könnte keine Azelaïnsäure liefern; mithin wäre auch auf diesem Wege die Stellung der Doppelbindung 9, 10 dargetan, sofern der Ketoxystearinsäure wirklich die Formel b zukommt. Dies hat Behrend streng experimentell auf folgende Weise festgestellt:[1])

Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die eisessigsaure Lösung der Ketoxystearinsäure gelangt man zur Chlorketostearinsäure

$$CH_3(CH_2)_5CHCl(CH_2)_2CO(CH_2)_7COOH.$$

Dieselbe mit Zink und Salzsäure mehrere Stunden in alkoholischer Lösung bei 80—90° C. behandelt, ergibt schließlich eine Ketostearinsäure

$$CH_3(CH_2)_8CO(CH_2)_7COOH$$

vom Schmelzpunkte 83° C. Sie ist von der Ketostearinsäure, welche Baruch aus Ölsäure erhielt, verschieden, nicht nur weil letztere bei 76° C. schmilzt, sondern auch weil die nach Oximierung und Beckmannscher Umlagerung erhaltenen Spaltungsprodukte divergieren.

Die aus Ölsäure gewonnene 1, 10-Ketostearinsäure ergibt:

$$CH_3(CH_2)_7CO(CH_2)_8COOH \quad \text{Ketostearinsäure.}$$

$$\left.\begin{array}{l} CH_3(CH_2)_7\underset{\underset{HON}{\|}}{C}(CH_2)_8COOH \\ CH_3(CH_2)_7\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}(CH_2)_8COOH \end{array}\right\} \text{Oxime.}$$

---

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. 1896, S. 806.

$$\left.\begin{array}{l} CH_3(CH_2)_7NHCO(CH_2)_8COOH \\ CH_3(CH_2)_7CONH(CH_2)_8COOH \end{array}\right\} \text{Umlagerungsprodukte.}$$

$$\left.\begin{array}{r|l} CH_3(CH_2)_7NH & CO(CH_2)_8COOH \\ H & OH \\ CH_3(CH_2)_7CO & NH(CH_2)_8COOH \\ OH & H \end{array}\right\} \text{Spaltungsprodukte.}$$

Die aus Rizinolsäure gewonnene 1, 9-Ketostearinsäure ergibt:

$CH_3(CH_2)_8CO(CH_2)_7COOH$ Ketostearinsäure.

$$\left.\begin{array}{l} CH_3(CH_2)_8\underset{\underset{HON}{\|}}{C}(CH_2)_7COOH \\ CH_3(CH_2)_8\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}(CH_2)_7COOH \end{array}\right\} \text{Oxime.}$$

$$\left.\begin{array}{l} CH_3(CH_2)_8NHCO(CH_2)_7COOH \\ CH_3(CH_2)_8CONH(CH_2)_7COOH \end{array}\right\} \text{Umlagerungsprodukte.}$$

$$\left.\begin{array}{r|l} CH_3(CH_2)_8NH & CO(CH_2)_7COOH \\ H & OH \\ CH_3(CH_2)_8CO & NH(CH_2)_7COOH \\ HO & H \end{array}\right\} \text{Spaltungsprodukte.}$$

Da somit der Ketostearinsäure aus Rizinolsäure eine von der aus Ölsäure gewonnenen Ketostearinsäure verschiedene Konstitution zukommt und eine aus der Ketoxystearinsäure (a) reduzierte Ketostearinsäure ebenfalls die 1, 10-Ketostearinsäure sein müßte, wie die aus der Ölsäure und Stearolsäure präparierte, so ist dargetan, daß die Rizinketoxystearinsäure nur die Konstitution der Formel (b) besitzen kann.

Auch Kasanski hat sich mit der Konstitution der Rizinolsäure beschäftigt und für die Goldsobelsche Formel folgenden Wahrscheinlichkeitsbeweis geliefert:[1])

Rizinolsäure wurde in der Kälte mit überschüssigem Bromwasserstoff behandelt.

Es entsteht Dibromstearinsäure, für welche folgende Formeln möglich sind, falls die Doppelbindung 9—10 besteht:

$$\text{I.}\ \begin{array}{r}\text{a)}\\ \text{b)}\end{array}\left\{\begin{array}{l} CH_3(CH_2)_5CH.BrCH_2CH_2CH.Br(CH_2)_7COOH \\ CH_3(CH_2)_5CHBrCH_2CHBrCH_2(CH_2)_7COOH. \end{array}\right.$$

---

[1]) Ber. d. russ. chem. Gesellsch. Bd. XXXII, S. 149.

Ist die Doppelbindung in Stellung 10, 11, wie dies früher angenommen wurde, so sind folgende Dibromstearinsäuren denkbar:

$$\text{II.}\begin{cases}\text{a)}\ CH_3(CH_2)_5CHBrCHBrCH_2(CH_2)_8COOH \\ \text{b)}\ CH_3(CH_2)_5CHBrCH_2CHBr(CH_2)_8COOH.\end{cases}$$

Nun ergibt die tatsächlich gewonnene Dibromstearinsäure bei der Reduktion durch Zink und Salzsäure Stearinsäure. Hierdurch ist die Formel IIa ausgeschlossen, weil zwei Bromatome in benachbarter Stellung Brom abgeben, aber nicht gegen Wasserstoff austauschen würden. Eine Säure nach der Formel IIb könnte wohl Stearinsäure liefern, allein sie ist identisch mit der Formel Ib, welcher eine Rizinolsäure mit der Doppelbindung 9, 10 zugrunde liegt. Somit ist letztere Formel die wahrscheinlichere.

Daß auf jeden Fall der Rizinolsäure das Skelett der Stearinsäure zukommt, ist nicht nur durch die voranstehende Reduktionsmethode, sondern auch dadurch erwiesen, daß Jodstearidensäure (durch Einwirkung von Jod und Phosphor auf Rizinolsäure erhalten) bei der Reduktion Stearinsäure ergibt (Claus und Hasenkampf[1]), desgleichen auch Chlorketostearinsäure beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 180° C. (Behrend).[2])

Aus der angenommenen Formel läßt sich gleichwohl die Bildung von Sebacinsäure ($COOH(CH_2)_8COOH$), Methylhexylketon und sekundärem Oktylalkohol bei der Destillation der Rizinolsäure mit überschüssigem Natron[3]) erklären. Letzteres verursacht nämlich sehr leicht die Verschiebung der doppelten Bindung in eine benachbarte Stellung, also nach 10, 11. Die erwähnten Spaltungsprodukte ergeben sich aus dieser Annahme ohne weiteres.

$$CH_3(CH_2)_5\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}.CH\,\vdots\!=\!CH.(CH_2)_8COOH$$

ergibt Methylhexylketon und sekundären Oktylalkohol. — ergibt Sebacinsäure.

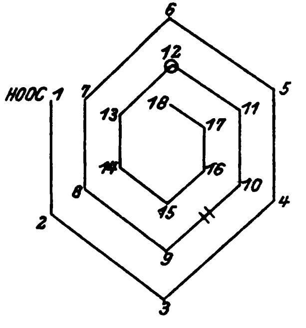


Fig. 9.

Die graphische Darstellung der Rizinolsäure, unter Annahme eines fünf- oder sechsgliedrigen offenen Ringes führt etwa zu nebenstehendem Bilde:

Die Doppelbindung liegt bei 9—10,

---

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1876, S. 1916.

2) ibid. 1896, S. 806.

3) Limpricht (Ann. Bd. 93, S. 242). Bonis (Ann. Bd. 97, S. 34).

die Hydroxylgruppe bei 12. Bei der Destillation kann leicht eine Verschiebung der Doppelbindung nach 10—11, weiters nach 4—5 hin erfolgen. Sobald letzterer Umstand zutrifft, ist die Möglichkeit der Bildung eines γ- oder δ-Laktons gegeben. Dieses muß sich daher aus der Rizinolsäure ebenso wie aus der Ölsäure bilden können (Klimont).

Das die Hydroxylgruppe tragende Kohlenstoffatom der Rizinolsäure ist assymmetrisch. Wird Rizinolsäure mittels Kaliumpermanganat oxydiert, so ergeben sich, wie Hazura und Grüssner zeigten,[1]) zwei isomere Trioxystearinsäuren, welche höchstwahrscheinlich stereoisomer sind.[2])

Als Oxysäure ungesättigter Natur gibt die Rizinolsäure mit konzentrierter Schwefelsäure leicht Schwefelsäureester. Der einfachste besitzt die Formel

$$CH_3(CH_2)_5CH(OSO_2OH)CH_2CH : CH(CH_2)_7COOH.$$

Natürlich ist es auch möglich, daß sich bei der Behandlung mit Schwefelsäure deren Rest an die Doppelbindung anlagert, daß ferner Oxystearinschwefelsäuren entstehen, und daß sich die Rizinolsäure selbst polymerisiert. Für Polymerisationen sind folgende Verbindungen leicht vorauszusehen:

$$\begin{array}{l} C_{16}H_{31}CH.COOH \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad OOC.CHOH\,C_{16}H_{31}. \end{array}$$

$$\begin{array}{l} C_{16}H_{31}CHCOO \\ \qquad\quad \diagdown \quad | \\ \qquad\quad OOC.CH\,C_{16}H_{31}. \end{array}$$

$$\begin{array}{l} C_{16}H_{31}CH.COOH \\ \qquad\qquad > O \\ C_{16}H_{31}CH.COOH. \end{array}$$

Die Einwirkungsprodukte der Schwefelsäure auf Rizinusöl werden als Türkischrotöl in der Technik angewandt.

Rizinelaïdinsäure.

$$\begin{array}{l} \qquad C_8H_{16}OH\,CH \\ \qquad\qquad\qquad \| \\ HOOC(CH_2)_7CH. \end{array}$$

Smp. 52—53° C.

Optisch aktiv, $[\alpha]_D = 6,67^0$.

Schon Playfair hat beobachtet, daß rohe Rizinolsäure beim Behandeln mit salpetriger Säure in die feste Rizinelaïdinsäure

[1]) Cf. Monatshefte f. Chemie Bd. 9, S. 476.

[2]) Mangold (ibid. Bd. 13, S. 326).



übergeht.[1]) Später hat Ulrich einen einfachen Weg zur Herstellung dieser Säure angegeben[2]). Darnach wird Rizinolsäure mit gewöhnlicher Salpetersäure bis zum Beginne des Entweichens roter Dämpfe erhitzt und sodann rasch abgekühlt. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol kann die Säure rein erhalten werden.

Ihre ungesättigte Natur ergibt sich aus der Bildungsfähigkeit eines Dibromadditionsproduktes und daraus, daß sie, wie Mangold zeigte, bei der Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung zwei isomere Trioxysäuren liefert. Sowohl bei der Destillation mit Natron als auch bei der Oxydation mit Salpetersäure verhält sie sich wie die Rizinolsäure.

Isorizinolsäure.

$C_{17}H_{32}OH.COOH.$

Isorizinolsäure soll bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Rizinolsäure entstehen, ähnlich wie Isoölsäure aus Ölsäure entsteht. Zuverlässige Daten sind hierüber nicht bekannt geworden.

---

[1]) Ann. Bd. 60, S. 322.
[2]) Zeitschr. f. Chemie 1867, S. 548.

Salze der Fettsäuren und Hydrolyse der fettsauren Salze.

Mit den Alkalimetallen bilden die Fettsäuren neutrale und saure Salze. Die neutralen sind nach dem Typus $C_nH_{2n-m}COOM$, die sauren Salze nach dem Typus $q\,C_nH_{2n-m}COOM \,.\, r\,C_nH_{2n-m}COOH$ zusammengesetzt, wobei q und r wechselnde, ganze Zahlen bedeuten, welche bis zu 4 beobachtet wurden. Beide Formen von Salzen sind in Wasser und Alkohol löslich, aber auch in den übrigen Fettlösungsmitteln meist nicht ganz unlöslich. Die Löslichkeit in Salzlösungen ist verschieden. Während die niedrigen, fettsauren Alkalisalze darin leichter löslich sind, nimmt das Lösungsvermögen mit steigendem Molekulargewichte ab, so daß von der Palmitinsäure an die Salze in konzentrierten Salzlösungen unlöslich sind. Darauf beruht das Aussalzen der Seifen.

Mit den übrigen Metallen bilden die höheren, gesättigten Fettsäuren wasserunlösliche Salze. Die Salze der niedrigeren Säuren zeigen manchmal eigentümliches Verhalten, das bei den einzelnen Säuren näher beschrieben ist. Den Lösungsmitteln (mit Ausnahme von Wasser und Alkohol) gegenüber ist das Verhalten der höheren, fettsauren Salze je nach der Temperatur verschieden. Bei niedriger Temperatur sind sie unlöslich, bei höherer Temperatur quellen sie insbesondere in Ölen auf.

Die wasserunlöslichen Salze der ungesättigten, höheren Fettsäuren sind in organischen Lösungsmitteln durchaus erheblich löslich; die Salze der Schwermetalle sind leichter löslich, als diejenigen der Erdalkalimetalle. Am leichtesten lösen sich die Bleisalze, ein Umstand, der zur Isolierung der ungesättigten von den gesättigten Fettsäuren benützt wird.

Darstellung der neutralen Alkalisalze.

Krafft und Stern,[1]) welche insbesondere neutrales Natriumpalmitat einer eingehenden Untersuchung unterzogen, geben für die Darstellung chemisch reiner, fettsaurer Alkalisalze folgende Verfahren an:

1. Man kann die Fettsäure in einer genügenden Menge heißer, mäßig konzentrierter Natronlauge auflösen, das beim Erkalten ausgeschiedene Salz nötigenfalls durch calcium- und magnesiumfreie Kochsalzlösung in eine körnige, leicht filtrierbare Form bringen, schließlich auspressen, trocknen und aus Alkohol oder Weingeist umkristallisieren.

2. 1 Teil Fettsäure wird mit etwa dem gleichen Gewichte feingepulverter Soda zerrieben, das Gemisch in 50 Teilen unter Rückfluß siedenden Alkohols vorsichtig eingetragen, zwei bis drei Stunden gekocht, heiß filtriert und die ausgeschiedene Salzmasse ausgepreßt und getrocknet.

3. Eine gewogene Menge Natrium wird in Alkohol gelöst, zu der heißen Lösung die Fettsäuren hinzugefügt, der ausgeschiedene Salzbrei unter Rühren und Umschütteln während einer bis zwei Stunden auf dem Wasserbade digeriert, worauf man abkühlen läßt.

Gewöhnlich werden die Alkalisalze entweder durch Eintragen der Fettsäuren in Alkalilösungen, oder durch Verseifen der Fettsäureglyzeride mittels Alkalien dargestellt.

Der erstgenannte Prozeß geht zweifellos nach der Gleichung

$$R.COOH + MOH = R.COOM + HOH$$

vor sich.

Über den zweiten Prozeß handelt das Kapitel: „Hydrolyse der Fettsäureglyzeride“ eingehend.

Wenn man Fettsäuren auf kohlensaure Alkalien einwirken läßt, so erfolgt bei niedrigen Fettsäuren die Einwirkung nach der Gleichung

$$2R.COOH + Na_2CO_3 = 2R.COONa + H_2O + CO_2.$$

Nach Klimont[2]) reagieren die höheren Fettsäuren nicht durchaus so. Vielmehr entsteht hierbei mindestens teilweise Bikarbonat nach der Gleichung

$$R.COOH + Na_2CO_3 = R.COONa + NaHCO_3.$$

---

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1894, S. 1750.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie 1901, S. 493.

Die Entstehung des Bikarbonats hängt dabei ab: 1. von der Stärke der Säure, wird also durch das Aufsteigen in der homologen Reihe begünstigt; 2. von der Temperatur. Da Bikarbonat schon bei ca. 60° C. nicht mehr beständig ist, ist es klar, daß beim Erhitzen Kohlensäure entweicht, und da dies unter Rückbildung von Natriumkarbonat vor sich geht:

$$2\,NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2,$$

tritt ein weiteres Molekül kohlensaures Natron in Reaktion.

Dieser Umstand ist wichtig, weil beim Neutralisieren der Fette mit kohlensauren Alkalien hierauf Rücksicht zu nehmen ist.

Saure Salze lassen sich nach der von Krafft gegebenen Methode am besten mittels Natriumalkoholats darstellen.

Ammoniumsalze.

Ammoniumsalze kann man nur erhalten, wenn man durch Fettsäuren einen Strom Ammoniak leitet, oder dieselben mit einer hinreichenden Menge wässerigen, konzentrierten Ammoniaks schüttelt. Dieselben sind jedoch nicht beständig. Schon bei gewöhnlicher Temperatur, noch mehr aber beim Erhitzen, geben sie Ammoniak ab, so daß eine solche Seife, längere Zeit an der Luft lagernd, zum größten Teile aus freien Fettsäuren besteht. Ammoniumseifen sind in Wasser leicht löslich.

Löslichkeit der fettsauren Salze in Wasser.

Die Wasserlöslichkeit der Salze hängt wesentlich von der Fähigkeit des Alkalis, Hydrate zu bilden, ab. Schon Lithium zeigt hierzu eine geringe Fähigkeit. Partheil und Ferié geben hierüber folgende Daten:

Löslichkeit von	in 100 ccm Wasser bei 18° C.	25° C.	in 100 ccm Alkohol (0·797) bei 18° C.	25° C.
Laurinsaurem Lithium	0·158 g	0·176 g	0·418 g	0·4424 g
Myristinsaurem ,,	0·0235 „	0·0234 „	0·184 „	0·22 „
Palmitinsaurem ,,	0·011 „	0·018 „	0·0796 „	0·0955 „
Stearinsaurem ,,	0·01 „	0·012 „	0·041 „	0·0532 „
Ölsaurem ,,	0·0674 „	0·132 „	0·9084 „	1·009 „

Die Wasserunlöslichkeit besteht daher in erhöhtem Maße für die Gruppe der Erdalkalimetalle und für das Magnesium, welche noch geringere Fähigkeiten zur Hydratbildung besitzen. Und zwar nimmt die Löslichkeit der fettsauren Salze in demselben Maße ab, wie diejenige der schwefelsauren Salze, so daß die Seifen des Calciumoxyds erheblich löslicher sind, als diejenigen des



Strontiumoxyds, und diese wieder löslicher als diejenigen des Baryumoxyds.

Weiters ist die Wasserlöslichkeit der Salze von der Löslichkeit der Fettsäuren in Wasser abhängig. Diese nimmt bekanntlich mit dem Wachsen des Molekulargewichts ab. Daher sind schon die Alkalisalze der höheren Fettsäuren in kaltem Wasser schwerer löslich, als diejenigen der niedrigen Fettsäuren. Von den Erdalkalisalzen sind alle bis zur Kapronsäure ziemlich leicht löslich. Kaprylsaures Calcium ist erheblich schwerer löslich, und kaprin- sowie laurinsaures Calcium lösen sich nur mehr in sehr bedeutenden Mengen kochenden Wassers.

Die Salze der ungesättigten, höheren Fettsäuren, mit Ausnahme der Eruka- und Isoölsäure, nehmen eine besondere Stellung ein. Sie lösen sich in Ölen und auch in Äther durchaus leichter, als die Salze der gesättigten Fettsäuren. Insbesondere gilt dies für die Salze der Schwermetalle und des Lithiums und ganz hervorragend für die Bleisalze.

Um die Salze der wasserunlöslichen Metalle herzustellen, verfährt man im Laboratorium am besten so, daß man die wässerigen Lösungen der Alkalisalze mit einem wasserlöslichen Salz des anderen Metalls fällt, den Niederschlag dekantiert und wiederholt mit Wasser bis zum Verschwinden der Salzreaktion auswäscht, hierauf auf dem Wasserbade trocknet. Um die neutralen Salze der ungesättigten Fettsäuren herzustellen, sind behufs Vermeidung der Oxydation entsprechende Vorsichtsmaßregeln anzuwenden.

Im allgemeinen werden alle Salze der höheren Fettsäuren Seifen genannt. In der Praxis versteht man darunter die Salze der aus Fetten und Fettprodukten gewonnenen Fettsäuren.

Die Salze der Fettsäuren erfordern nicht nur als wichtige Industrieprodukte, sondern auch wegen ihres eigenartigen, chemischen Verhaltens näheres Interesse. Sie haben deshalb auch als Basis vielfacher, chemischer Untersuchungen gedient.

Insbesondere muß ihr Verhalten gegenüber Wasser, Alkohol, Mineralölen, Alkalien und Salzen ins Auge gefaßt werden.

Hydrolytische Spaltung der fettsauren Salze.

Wenn man eine Seife in wenig kohlensäurefreiem Wasser löst, die Lösung mit Phenolphthaleïn versetzt, hierauf bis zum Verschwinden der roten Farbe genau mit einer sehr verdünnten Mineralsäure neutralisiert und nunmehr stark mit Wasser verdünnt, tritt alsbald wieder alkalische Reaktion ein.

Schon Chevreul hatte beobachtet, daß beim Verdünnen von Seifenlösungen mit Wasser Alkali abgespalten wird und festgestellt, daß in der Lösung saure Salze von der Formel

$$(1, 2, 3, 4)\ C_nH_{2n-m}COOM.C_nH_{2n-m}COOH$$

zurückbleiben.[1])

Da die Untersuchungen Chevreuls in Vergessenheit gerieten und der Vorgang der hydrolytischen Spaltung unrichtig gedeutet wurde, nahm Krafft mit seinen Schülern das Problem wieder auf.

Krafft und Stern[2]) stellten chemisch reines Natriumpalmitat her und kochten je 2 g fein zerriebenes Salz mit der 200-, 300-, 400- bis 900fachen Menge reinen Wassers auf. Die Lösung schäumte und trübte sich durch äußerst fein verteilte, geschmolzene Fettsäure. Beim Erkalten schied sich stets eine mikrokristallinische, perlmutterglänzende Masse aus, die sich je nach der angewandten Wassermenge mehr oder weniger leicht abfiltrieren ließ, am leichtesten nach längerem Stehen der Niederschläge unter zeitweiligem Umschütteln. Die im Vakuumexsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Salzausscheidungen wurden analysiert:

1 Teil Natriumpalmitat aufgekocht mit:	Natriumgehalt des beim Erkalten ausgeschiedenen Salzes:
200 Teilen Wasser	7·01 %
300 „ „	6·84 „
400 „ „	6·60 „
450 „ „	6·32 „
500 „ „	6·04 „
900 „ „	4·20 „

Hieraus ist ersichtlich, daß die hydrolytische Spaltung mit zunehmender Verdünnung fortschreitet. Da neutrales Palmitat $C_{16}H_{31}O_2Na$ 8·27 % Natrium enthält, so ist es schon in 200 Teilen Wasser nicht mehr beständig. 900 Teile Wasser halten nur mehr Natriumbipalmitat in Lösung, da einem Salze von der Formel $C_{16}H_{31}O_2Na.C_{16}H_{32}O_2$ ein Natriumgehalt von 4·31 % entspricht. Es geht aber auch weiter daraus hervor, daß die sauren Salze keine molekulare Zusammensetzung haben, sondern Gemenge von neutralen Salzen mit variablen Mengen an Säure vorstellen.

---

[1]) Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animal.

[2]) Ber. d. Deutsch. chem. Gesellschaft, S. 1751.

Dafür, daß diese sogenannten sauren Salze keine Verbindung, sondern ein Gemenge vorstellen, wurde auch folgender Beweis geführt:

Die aus dem Aufkochen von 1 g Natriumpalmitat mit 900 ccm Wasser resultierende, trübe Lösung wurde mit 200 ccm Toluol versetzt und auf dem Wasserbade umgeschüttelt. Das Toluol wurde abgehoben. Nach seiner Destillation hinterblieb Palmitinsäure vom Schmelzpunkte der reinen Säure.

Schon Chevreul hatte auch das Natriumstearat in den Kreis seiner Untersuchungen einbezogen und gefunden, daß, wenn ein Teil desselben in 2000 bis 3000 Teilen Wasser gelöst wird, die Lösung das Bistearat $C_{18}H_{35}O_2NaC_{18}H_{36}O_2$ enthält.

Krafft und Stern haben in analoger Weise, wie mit dem Palmitate, mit dem Stearate Untersuchungen angestellt. Dieselben ergaben folgendes:

1 Teil Natriumstearat mit:	Natriumgehalt des beim Erkalten ausgeschiedenen Salzes:
200 Teilen Wasser	6·34 und 6·27 %
300 „ „	5·81 „ 5·71 „

Neutrales Natriumstearat $C_{18}H_{35}O_2Na$ enthält 7·52 % Natrium, ein Salz der Formel $3\,C_{18}H_{35}O_2Na.C_{18}H_{36}O_2$ 5·74 % Natrium, das Bistearat $C_{18}H_{35}O_2NaC_{18}H_{36}O_2$ 3·89 % Natrium. Aus diesen Versuchen geht aber hervor, daß gleiche Mengen Wasser dem Stearat verhältnismäßig mehr Alkali entziehen, als dem Palmitat. Tatsächlich ist die hydrolytische Spaltung der fettsauren Alkalisalze bei gleicher Wassermenge um so größer, je größer das Molekulargewicht der gesättigten Fettsäuren ist.

Anders geartet in mancher Hinsicht als die Salze der gesättigten Fettsäuren verhalten sich die Alkalisalze der ungesättigten Fettsäuren. Krafft und Stern haben speziell nur die Ölsäure und Elaïdinsäure untersucht, insbesondere da Chevreul bereits festgestellt hatte, daß die Abspaltung von Alkali aus dem Salze der Ölsäure eine weit geringere ist, als diejenige aus den Salzen der festen Säuren.

Reines, neutrales, ölsaures Natrium löst sich schon in der Kälte in der zehnfachen Menge Wassers klar auf. Ein weiterer Zusatz von Wasser ergibt erst bei 200 Teilen Wassers eine sehr geringe Trübung, bei 900 Teilen noch immer keine starke Suspension von Ölsäure.

Die Elaïdinsäure wiederum nähert sich in ihrem Verhalten den festen, gesättigten Fettsäuren.

1 Teil Natriumelaïdat aufgekocht mit:	Natriumgehalt des beim Erkalten ausgeschiedenen Salzes:
300 Teilen Wasser	5·80 %
1500 „ „	3·24 „

Da saures Natriumelaïdat $C_{18}H_{33}O_2NaC_{18}H_{34}O_2$ theoretisch 3·92 % Na enthält, ist schon bei weniger als 1500 Teilen Wasser die Hälfte des Salzes hydrolytisch gespalten.

Durch diese Versuche ist insbesondere die von Rotondi[1]) und anderen aufgestellte Behauptung widerlegt, daß die hydrolytische Spaltung der Seifen sowohl nach der Richtung eines sauren, wie auch nach derjenigen eines alkalischen Salzes vor sich gehe. Das vermeintliche, alkalische Salz, welches Rotondi aus der Lösung isolierte, bestand aus ungespaltenem, ölsauren Natron und freiem Alkali.

Sie widerlegen aber auch die bis dahin geltende Anschauung, als ob die Hydrolyse mit den niedrigerer molekularen, fettsauren Salzen stärker vor sich ginge. Alder Wright und Thomson[2]) haben Versuche angestellt, nach welchen die Salze der Laurinsäure die stärkste, die der Palmitinsäure eine schwächere, diejenigen der Ölsäure wiederum eine stärkere hydrolytische Spaltung als die der Palmitin- und Stearinsäure erleiden sollten. Diese Annahme ist zweifellos nicht richtig.

Nach den neueren Ansichten über die Dissoziation von Salzen in wässerigen Lösungen erklärt sich die Hydrolyse der Seifen folgendermaßen:

Die Fettsäuren sind durchaus schwach dissoziiert, während Alkali einen sehr stark dissoziierten Elektrolyten vorstellt. Somit werden sich die Fettsäureanionen leicht mit Wasserstoffionen vereinigen. In einer Lösung fettsaurer Salze ist nun das fettsaure Anion in großer Menge vorhanden. Es genügt daher die kleine Menge Wasserstoffion, welche durch die stete Dissoziation des Wassers vorhanden ist, um sich mit einer entsprechenden Menge Fettsäureanion zu nichtdissoziierter Fettsäure zu verbinden. Hierdurch wird das Gleichgewicht der Ionen des Wassers zerstört und es tritt aufs neue Dissoziation des Wassers ein. Wiederum verbinden sich die Wasserstoffionen mit vorhandenen Fettsäureanionen. Andererseits aber bleiben die Hydroxylionen des Wassers frei und rufen die alkalische Reaktion hervor.

---

[1]) Atti de la R. Acad. delle scienze di Torino XIX, 1883, S. 146.
[2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, S. 630.

Verhalten der fettsauren Salze gegen Alkohol.

Sowohl in wässerigem, wie auch in absolutem Alkohol sind die fettsauren Salze löslich, freilich nicht in dem Maße, wie in Wasser. Da Salze in Alkohol überhaupt nur schwach dissoziiert sind, so kann auch in diesem Lösungsmittel keine Hydrolyse eintreten. Tatsächlich hat Krafft durch Bestimmung der Molekulargewichte in Alkohol nachgewiesen, daß die darin gelösten Salze nicht hydrolysiert sind und überhaupt normales Verhalten zeigen. In dem Maße, als der Alkohol Wasser enthält, tritt auch Hydrolyse ein. Andererseits bewirkt Alkohol, zu wässerigen Seifenlösungen hinzugefügt, daß die Hydrolyse zurückgeht. Kanitz[1]) beschäftigte sich mit der Titrierbarkeit der höheren Fettsäuren durch wässerige Alkalien. Er kam zum Resultate, daß bei Palmitinsäure und Ölsäure nur dann brauchbare Resultate erhalten werden, wenn die gesamte Lösung mindestens 40% absoluten Alkohols enthält. Es verlangsamt zwar jeder Zusatz von Äthylalkohol die Hydrolyse; allein aufgehoben wird sie erst durch eine bedeutende Menge desselben. Ähnlich wirkt auch Methylalkohol. In hervorragender Weise hemmt aber Amylalkohol die Hydrolyse, da schon dessen Anwesenheit in einer Menge von 15% der Lösung sie völlig aufhebt.

In alkoholischer Lösung kann zwischen den Seifen und dem Lösungsmittel folgende Reaktion stattfinden:

$$\text{I.}\quad RCOOM + C_2H_5OH \rightleftarrows RCOOC_2H_5 + MOH$$

$$\text{II.}\quad RCOOM + C_2H_5OH \leftrightarrows RCOOH + C_2H_5OM.$$

Goldschmidt[2]) diskutierte die Möglichkeit dieser Reaktion und kam dabei zu folgenden Schlüssen: Eine Abwicklung im Sinne der Gleichung I ist sehr unwahrscheinlich, da triftige Gründe für eine dem Ionisationsschema RCO/OC_2H_5 entsprechende Konstitution der Fettsäureäthylester sprechen, während dieser Gleichung das Schema $RCOO/C_2H_5$ zugrunde liegt. Die Reaktion im Sinne der Gleichung II kann auch keinen bedeutenden Umfang annehmen, da bei der großen Löslichkeit der Fettsäuren in Alkohol diese sehr bald die Gleichgewichtskonzentration erreichen würde. Was die Möglichkeit einer Hydrolyse selbst bei sehr hoher Alkoholkonzentration betrifft, so ist diese nicht a priori von der Hand zu weisen, da die Hydrolyse durch Steigerung der Temperatur sehr begünstigt wird.

---

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1903, S. 403.

[2]) Chem.-Ztg. 1904, S. 302.

Einfluß von Salzen auf Seifenlösungen.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß, wenn man zu Seifenlösungen leichtlösliche Salze hinzufügt, die Seifen unlöslich werden und aus der Lösung teilweise oder ganz ausfallen. Dieser Prozeß wird in der Praxis „das Aussalzen“ der Seifen genannt. Es ist nicht immer notwendig, der Lösung das Salz selbst hinzuzufügen. Es genügt vielmehr häufig das Zusetzen einer konzentrierten Salzlösung. Das Aussalzen hängt wesentlich von der Löslichkeit der Seifen in Wasser ab. Da die Seifen der niederen Fettsäuren in Wasser leichter löslich sind, als diejenigen der höheren Fettsäuren, so sind es hauptsächlich die letzteren, die durch diesen Prozeß ausgeschieden werden. Schon laurin- und myristinsaures Natron, wenn man in der Homologenreihe abwärts geht, sind verhältnismäßig leicht löslich in Wasser, daher die Kokosseifen, welche die genannten Säuren verseift enthalten, sich in Meerwasser zum Unterschiede der Talg- und Elaïnseifen noch lösen. Durch konzentrierte Salzlösungen werden jedoch auch Kokosseifen ausgesalzen.

Da konzentrierte Seifenlösungen die Hydrolyse nicht zeigen, und durch Zusatz von Salz zu einer Seifenlösung die früher erwähnte Dissoziation des Wassers herabgedrückt wird, so ist es klar, daß die Hydrolyse dadurch ebenfalls zurückgeht.

Salzlösungen können aber noch anders auf Seifenlösungen einwirken.

Wenn man die Lösung eines fettsauren Alkalisalzes mit der Lösung eines anderen Salzes, dessen Metall eine schwerer lösliche Seife zu bilden vermag, mischt, so entsteht das schwerer lösliche Produkt. Aus Kaliseife entsteht durch Hinzufügung von Kochsalz Natronseife. Dieser Prozeß, früher von Seifensiedern sehr häufig geübt, da kaustisches Kali als billigeres Material zur Verseifung der Fette benutzt wurde, heißt in der Praxis „Aussalzen im Kern“.

Er wird in der Industrie am vorteilhaftesten angewendet, wenn unlösliche Kalk- oder Bleiseifen zu erzeugen sind.

Verhalten gegen Alkalien.

Ähnlich wie Salze wirken überhaupt leicht lösliche Verbindungen seifenausscheidend und daher dehydrolisierend.

Verhalten gegen Mineralöle.

Erhitzt man Seifen in Mineralölen, so findet ein Quellen derselben darin statt. Dies gilt insbesondere von den Schwermetallen und Erdalkalimetallseifen. Diese Fähigkeit der Seifen, mit Mineralölen Gallerten zu bilden, wird zur Fabrikation der „konsistenten Schmierfette", auch Tovotefette genannt, verwendet. Die Zähigkeit der Gallerte ist selbstverständlich von der Menge der darin gelösten Seife abhängig, aber auch von der Menge des vorhandenen Wassers. Die Menge der gelösten Seife übersteigt 10% in der Regel nicht.

Verhalten gegen Säuren.

Alle löslichen Mineralsäuren und auch die wasserlöslichen organischen Säuren sind imstande, aus Seifenlösungen die unlöslichen Fettsäuren abzuscheiden nach der Gleichung

$$RCOOM + HAc = RCOOH + MAc.$$

Diese Methode wird in der Praxis benützt, um aus Seifenabwässern die Fettsäuren zu isolieren.

Andererseits vermögen Fettsäuren aus wässerigen Lösungen von Salzen schwacher Säuren letztere abzuscheiden. So z. B. scheiden alle Fettsäuren Kieselsäure und Borsäure aus ihren Lösungen aus.

Reinigende Wirkung der Seifen.

Die reinigende Wirkung der Seifen resultiert aus folgenden Tatsachen:

1. Falls auf der Epidermis oder auf andern zu reinigenden Gegenständen freie Fettsäuren vorhanden sind, werden diese durch das hydrolytisch abgespaltene Alkali neutralisiert und wasserlöslich gemacht.

2. Etwa vorhandene Neutralfette werden teilweise, insbesondere bei der Anwendung warmer Seifenlösungen, durch das hydrolytisch abgespaltene Alkali verseift.

3. Das Lösungsvermögen von reinen Seifenlösungen für Fette ist sehr beträchtlich. Es wird noch dadurch vermehrt, daß durch die hydrolytische Spaltung der Seifen deren Lösungen Emulsionen vorstellen. Die äußerst kleinen und fein verteilten Fettsäurekügelchen sind von Seifenlösungen eingehüllt und daher ver-



hindert sich zu vereinigen.[1]) Infolge davon sind die Emulsionen auch haltbar; wenn schon die reinen Lösungen fettlösend wirken, so müssen dies um so mehr die suspendierten Fettsäureteilchen tun. Die hohe reinigende Wirkung der Seifen ist daher leicht erklärlich. Was vom Schmutze wasserlöslich ist, wird vom Wasser, was öllöslich ist, von der Fettsäure gelöst, beides aber von der Seifenlösung aufgenommen.

Seifenlösungen benetzen das Zeug und die Epidermis besser als reines Wasser. Insbesondere die Epidermis, welche infolge des Stoffwechsels stets fettig ist und daher auch Wäsche, Kleidungsstücke, Gebrauchsgegenstände, welche durch Berührung mit der Epidermis ebenfalls fettig werden, können von reinem Wasser infolge der geringen Adhäsion reinen Wassers zu Fetten nicht so durchdrungen werden wie von Seifenlösungen.

Desinfektionswirkung der Seifen.

Es ist eine seit langem bekannte Tatsache, daß Seifenlösungen eine bakterientötende Kraft innewohnt. Insbesondere hat Robert Koch nachgewiesen, daß Kaliseife im Verhältnisse 1:5000 schon eine Behinderung und bei 1:1000 vollständige Aufhebung der Milzbrandsporen zu bewirken vermag. Jolles fand, daß Kaliseife in 0·9%iger Lösung bei 40° C. innerhalb 10 Minuten Choleravibrionen tötete. Grammatschikoff untersuchte verschiedene Seifen und fand, daß die bakterizide Wirkung von der Temperatur der Seifenlösung wesentlich abhängig ist. Die Wirkung erhöht sich von 35° C. an sukzessive und erreicht bei 60° C. ein Maximum. Über 60° C. wirkt schon die Temperatur keimhindernd.

Da nach Versuchen von Robert Koch freie Fettsäuren im Verhältnisse 1:1000 Bacillus Anthracis in der Entwickelung nicht zu hindern vermochten, so ist die Desinfektionskraft der Seifenlösungen wahrscheinlich in dem durch Dissoziation abgespaltenen freien Alkali gelegen.

Neutrale Seifen.

Von der Technik, sowie von Ärzten werden häufig neutrale Seifen gefordert. Diese Bedingung läßt sich, genau genommen, nicht erfüllen. Denn wenn wohl bei der Prüfung zur Titration eine Alkohollösung verwendet und auf Grund derselben eine Seife

[1]) Cf. Quincke (Arch. f. Physiol. 1879, Bd. 19, S. 143).

als neutral erkannt wird, so ist dieses Prüfungsergebnis deshalb nicht einwandfrei, weil bei der praktischen Verwendung der Seifen dieselben in Wasser gelöst werden. Hier aber erfolgt hydrolytische Spaltung in Alkali und freie Fettsäuren.

Wie gelegentlich der Hydrolyse der fettsauren Salze jedoch eingehend dargetan wurde, erleidet die Ölsäureseife eine weit geringere Spaltung als die Seifen der anderen Säuren; daher ist die relativ „neutralste" Seife eine Ölsäureseife, resp. sogenannte Marseillerseife, welche durch Verseifung von Olivenöl gewonnen wird. — Andererseits werden sogenannte Neutralseifen auch dadurch hergestellt, daß man zu einer Seifenlösung noch freie Fettsäuren hinzufügt. Abgesehen davon, daß eine solche Seifenlösung bei stärkerer Konzentration sauer ist, hängt die Verhinderung der Hydrolyse ganz von der Menge des Wassers ab, in welcher die Seife gelöst wird; bei sehr starker Verdünnung können auch solche Neutralseifen Alkali abspalten.

Über den Molekularzustand der fettsauren Salze in Lösungen.

Krafft und Wiglow[1]) haben eingehende Untersuchungen über das Verhalten von Seifenlösungen bezüglich der Erhöhung des Siedepunktes des Lösungsmittels angestellt und sind dabei zu interessanten Resultaten über den Molekularzustand der gelösten, fettsauren Salze gelangt.

Die Beobachtungen ergaben je nach Konzentration der Lösungen, aber auch je nach der Zeit, welche bis zur Ablesung des Siedepunktes verstrich, andere Werte. Die nachfolgenden Tabellen zeigen am deutlichsten diese Abhängigkeiten:

Natriumacetat $C_2H_3O_2Na$, Molekulargewicht 82.

Wasser g	Substanz g	Siedepunkt-Erhöhung °C.	Substanz auf 100 g Wasser g	Mol.-Gew. (unkorr.)	Bemerkungen
25	0·2257	0·093	0·9028	50·48	
25	0·7685	0·320	3·0740	49·95	
25	2·2643	1·024	9·0572	45·99	
44·72	4·7828	1·250	10·69	44·5	(Beckmann)
25	3·9145	1·881	15·6580	43·28	
44·72	6·8989	1·870	15·43	42·9	(Beckmann)
25	6·2930	3·248	25·172	40·30	
25	7·4018	3·900	29·6072	39·47	
25	8·6160	4·805	34·4640	37·29	

Natriumpropionat $C_3H_5O_2Na$, Molekulargewicht 96.

Wasser g	Substanz g	Siedepunkt-Erhöhung °C.	Substanz auf 100 g Wasser g	Mol.-Gew. (unkorr.)	Bemerkungen
30	1·1345	0·380	3·7871	51·75	
30	2·2359	0·758	7·4530	51·13	
30	3·4430	1·200	11·4767	49·73	Geringe Blasen- oder Schaumbildung
30	4·7100	1·708	15·7000	47·80	Ebenso
30	5·9327	2·226	19·7757	46·19	Ebenso

[1]) Ber. d. Deutschen chem. Gesellschaft 1895, S. 2573 u. ff.

Natriumkapronat $C_6H_{11}O_2Na$, Molekulargewicht 138.

A.

Wasser g	Substanz g	Siedepunkt-Erhöhung ° C.	Substanz auf 100 g Wasser g	Mol.-Gew. (unkorr.)	Bemerkungen
25·0	0·4609	0·137	1·8436	69·98	Durchweg noch rasche Einstellung des Quecksilberfadens
25·0	0·8643	0·247	3·4572	72·78	
25·0	1·6784	0·474	6·7136	73·65	
25·0	2·7375	0·758	10·9500	75·12	
25·0	3·7405	1·022	14·9620	76·13	
25·0	5·1458	1·374	20·5832	77·90	
25·0	6·5807	1·684	26·3228	81·28	
25·0	7·9709	1·964	31·8836	84·42	
25·0	9·9402	2·322	39·7608	89·04	
25·0	11·9819	2·733	47·9276	91·19	
25·0	14·2709	3·231	57·0836	91·87	
25·0	16·9288	3·819	67·7152	92·20	

B.

Wasser g	Substanz g	Siedepunkt-Erhöhung ° C.	Substanz auf 100 g Wasser g	Mol.-Gew. (unkorr.)	Bemerkungen
25·0	5·3338	1·415	21·3352	78·40	
25·0	20·5885	4·362	82·3540	98·17	
25·0	23·9788	5·062	95·9152	98·53	
25·0	27·3300	?	109·32	?	Thermometer sinkt wieder

Natriumnonylat $C_9H_{17}O_2Na$, Molekulargewicht 180.

Wasser g	Substanz g	Siedepunkt-Erhöhung ° C.	Substanz auf 100 g Wasser g	Mol.-Gew. (unkorr.)	Bemerkungen
30·0	1·0309	0·124	3·4363	144·1	Schon langsamere Einstellung des Quecksilberfadens
30·0	1·8146	0·190	6·0486	165·5	
30·0	2·8795	0·240	9·5983	208·0	
30·0	4·1201	0·292	13·7336	244·6	
30·0	5·2872	0·339	17·6240	270·3	
30·0	6·1125	0·371	20·3750	285·5	
30·0	6·9148	0·395	23·0493	303·4	
30·0	7·6613	0·425	25·5376	312·4	
30·0	8·3118	0·455	27·7060	316·6	
30·0	9·5681	0·518	31·8933	320·1	
30·0	10·8620	0·598	36·2067	314·8	
30·0	11·7026	0·648	39·0087	313·0	

Natriumlaurinat $C_{12}H_{23}O_2Na$, Molekulargewicht 222.

Wasser g	Substanz g	Siedepunkt-Erhöhung °C.	Substanz auf 100 g Wasser g	Mol.-Gew. (unkorr.)	Bemerkungen
29·65	0·2057	0·020	0·6937	180	Lösung schäumt schwach
29·65	0·9729	0·036	3·2812	474	
29·65	1·5951	0·062	5·3797	451	Lösung schäumt stärker
29·65	3·3615	0·113	11·3406	521	
29·65	4·7680	0·165	16·0814	507	
29·65	6·4899	0·254	21·8938	448	
29·65	7·9699	0·315	26·8800	443	Am Boden spurenweise Ausscheidung
29·65	12·3839	0·505	41·7669	430·1	

Natriumpalmitat $C_{16}H_{31}O_2Na$, Molekulargewicht 278.

Wasser g	Substanz g	Siedepunkt-Erhöhung °C.	Substanz auf 100 g Wasser g	Mol.-Gew. (unkorr.)	Bemerkungen
34·0	0·0643	0·008	0·1891	123	
34·0	0·0732	0·008	0·2153	139	
20·0	0·2014	0·030	1·0070	174	
20·0	0·6278	0·035	3·1390	466	
34·0	1·4074	0·033	4·1394	682	
34·0	1·6475	0·021	4·8456	1199	Rasch abgelesen
34·0	2·1077	0·050	6·1991	645	
34·0	2·6053	0·045	7·6626	885	Wasserhelle Lösung

Natriumstearat $C_{18}H_{35}O_2Na$, Molekulargewicht 306.

Wasser g	Substanz g	Siedepunkt-Erhöhung °C.	Substanz auf 100 g Wasser g	Mol.-Gew. (unkorr.)	Bemerkungen
100·0	1·2455	0·040°	1·2455	162	
100·0	0·6455	—	0·6455	372(?)	

Natriumoleat $C_{18}H_{33}O_2Na$, Molekulargewicht 304.

Wasser g	Substanz g	Siedepunkt-Erhöhung °C.	Substanz auf 100 g Wasser g	Mol.-Gew. (unkorr.)	Bemerkungen
100·0	0·9910	0·029	0·9910	177	Wasserhelle Lösung
100·0	0·9165	0·013	0·9165	366	

Vergleicht man die vorstehenden Zahlen, so fällt es sofort auf, daß sich nicht alle Salze gleichmäßig verhalten. Beim Natriumacetat sinkt das scheinbare Molekulargewicht mit zunehmender Konzentration und erreicht niemals den theoretischen Wert. Das gleiche gilt für das Natriumpropionat. Vom Natriumkapronat angefangen, steigt das Molekulargewicht mit zunehmender Konzentration; allein auch beim Natriumkapronat erreicht es selbst bei höchster Konzentration noch nicht das theoretische Molekulargewicht. Dies ist erst beim Natriumnonylat der Fall; aber schon bei diesem Salze wird bei höherer Konzentration das theoretische Molekulargewicht überschritten, und je mehr das Säuremolekül wächst, um so mehr scheint die Neigung vorzuliegen, in konzentrierten Lösungen das Molekül zu vervielfachen.

Bei konzentrierten Lösungen des palmitin-, stearin-, öl- und erukasauren Natrons beobachteten Krafft und Wiglow,[1]) daß mit zunehmender Konzentration die Molekulargewichte ganz abnorm anstiegen. So berechneten sie für eine Konzentration von 19·8512 g Natriumstearat in 100 g Wasser ein Molekulargewicht von zirka 1500. Bei höchster Konzentration (25·7224 g Natriumpalmitat, 27·2091 g Natriumstearat und 26·4960 g Natriumoleat auf je 100 g Wasser) stellte sich jedoch das Thermometer auf seinen ursprünglichen Stand ein. Die Siedepunktserhöhung war 0. Beim Erkalten gelatinierten diese Lösungen vollständig.

Ganz die gleichen Ergebnisse lieferten die Versuche mit konzentrierten, wässerigen Lösungen von öl-, eruka- und stearinsaurem Kalium. Somit nähert sich bei den höchsten Gliedern der Fettsäurereihe mit zunehmender Konzentration das scheinbare Molekulargewicht ∞, bis schließlich die Lösungen denselben Siedepunkt zeigen, als ob keine Lösung vorhanden wäre.

Krafft erklärt diese Erscheinungen folgendermaßen: In verdünnten, wie konzentrierten Lösungen der fettsauren Alkalien lassen sich kristalloïd gelöste und hydrolytisch gespaltene, sowie kolloïdal gelöste Salzmengen erkennen. Bei mäßiger Konzentration herrscht der kristalloïde Zustand vor, mit fortschreitender Verdünnung wächst die hydrolytische Spaltung, mit zunehmender Konzentration die Neigung zur Vervielfachung der Moleküle, zur Bildung kolloïdaler Lösungen. Jedoch sind auch in konzentrierten Lösungen die Salze hydrolysiert. Allein die Moleküle sind unfrei. Während in verdünnten Lösungen die Moleküle die gleiche geradlinige Bewegung wie Gasmoleküle haben und dadurch imstande sind, Drucke auszuüben, mithin die Erscheinungen der Gefrierpunkt-

[1]) Vgl. auch Krafft, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1899, S. 1588.



erniedrigung und Siedepunkterhöhung auszulösen, rotieren kolloïdal verflüssigte Moleküle, wie sie in konzentrierten Seifenlösungen vorhanden sind, in sehr kleinen Bahnen oder Oberflächen, und zwar Säure und Alkali umeinander. Sie sind nicht mehr fähig, große innere Drucke auszuüben und die Erscheinungen der Gefrierpunkterniedrigung und Siedepunkterhöhung hervorzurufen.

Demnach kann eine Seifenlösung je nach Umständen das Verhalten von Kristalloïden oder Kolloïden zeigen.

Letzteres dadurch, daß sie nicht nur, wie die Körperklasse der echten Kolloïde, Lösungsfähigkeit ohne Vermögen der Dampfdruckerhöhung, besitzt, sondern auch wie diese in der Kälte vollkommen gelatiniert und sich aussalzen läßt.

Darüber, wie man sich den Zustand einer kolloïdalen Seifenlösung vorzustellen hat, äußert sich Krafft[1]) folgendermaßen:

„Eine kolloïdale Lösung von beliebiger Größe verhält sich scheinbar nicht nur wie der Sitz sehr vieler feinster Tröpfchen von für sich vielleicht enormer Molekulargröße: sie erscheint sogar wie die Lösung eines einzigen, ihren Raum ganz erfüllenden Moleküls. Wenn kolloïdal gelöste Moleküle sich in sehr kleinen geschlossenen Bahnen oder Oberflächen bewegen, versteht es sich als Folgerung von selbst, daß solche Oberflächen durch die kolloïdalen Moleküle schließlich, wenn deren im Verhältnis zum Lösungsmittel genügend vorhanden sind, ganz bedeckt werden müssen; das Innere füllt sich dann mit dem reinen Lösungsmittel. Es kommen dergestalt sehr kleine, von den häufig beobachteten und diskutierten, mikroskopischen Bläschen, als von Gebilden höherer Ordnung durchaus zu unterscheidende „molekulare Bläschen“ zustande, deren sämtliche Komponenten sich im flüssigen Zustande befinden und daher z. B. siedendem Wasser einen nur unmerklichen Widerstand entgegensetzen. Für die Entstehung solcher molekularer Bläschen, die man unter Berücksichtigung biologischer Gesichtspunkte „protozellare Bläschen“ nennen kann, ist das Lösungsmittel ebenso wesentlich, als die kolloïdal gelöste Substanz. Wenn man sich nun auch sehr wohl ein einzelnes Protozellarbläschen vorstellen kann, in der Praxis wird man, ganz wie bei den Molekülen, gewöhnlich mit einer Vielheit solcher Gebilde zu tun haben. Die Wände der benachbarten Bläschen können dann zusammenfließen und sich z. B. in die bekannte, stabilste polygonale (dodekaëdrische) Gleichgewichtslage begeben, bei welcher je zwei Bläschen eine Fläche gemein haben, während je drei Bläschen sich in einer Kante berühren.

---

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1896, S. 1343.

In diesem Sinne kann man mit aller Bestimmtheit von der molekularen Struktur einer kolloïdalen Lösung oder Gelatine sprechen. Bei gleicher Größe und Beschaffenheit der Protozellarbläschen ist eine solche Lösung „homogen". Ebenso kann man auch von der Struktur einer Seifenblase reden, dieses bisher so rätselhaften Gebildes: dasselbe wird durch ein Netz protozellarer Bläschen erzeugt, deren Zusammenhang auf der Gemeinsamkeit der Wände benachbarter Bläschen beruht. Sonach präexistiert die Seifenblase in der kolloïdalen Lösung."

Es bleibe nicht unerwähnt, daß Krafft die Seifenblase, wie überhaupt die Kolloïdblase, als primitivste Form organisierter Körper betrachtet.

Daß diese Erscheinungen jedoch nur wässerigen Lösungen zukommen, wurde von Krafft evident dargetan. Er bestimmte das Molekulargewicht in wasserfreiem Alkohol. Die Siedepunktserhöhungen und die daraus berechneten Molekulargewichte erhellen aus den nachfolgenden Tabellen:[1])

Kaliumacetat, Molekulargew. 98·18.

Alkohol g	Kaliumacetat g	Siedepunktserhöhung °C.	Molekulargew.
19·04	0·3586	0·232	93·3
19·04	0·7229	0·460	94·9
19·04	1·1755	0·734	96·7

Kaliumheptylat, Molekulargew. 168·28.

Alkohol g	Kaliumheptylat g	Siedepunktserhöhung °C.	Molekulargew.
15·87	0·959	0·452	153·7
15·87	1·491	0·690	156·5
15·87	2·370	1·097	156·5

Salz	Alkohol g	Menge des Salzes g	Siedepunktserhöhung °C.	Gefundenes Molekulargewicht	Theoretisches Molekulargewicht
Natriumlaurinat	17·34	0·5293	0·148	237·2	222·3
Natriummyristat	18·92	0·4787	0·116	253	250·3
Natriumpalmitat	19·22	0·3543	0·075	282·6	278·4
Natriumoleat	14·7	0·5045	0·131	301·3	304·4
	14·7	1·2073	0·273	345·9	
Kaliumoleat	22·15	2·3725	0·355	347	320

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1899, S. 1594.

Es zeigen mithin die Salze sowohl der niedrigen, wie der höheren Fettsäuren in absolutem Alkohol das normale Verhalten.

Kahlenberg und Schreiner[1]) treten den Ansichten Kraffts über den kolloïdalen Charakter der Lösungen höherer, fettsaurer Salze entgegen, indem sie behaupten, daß Seifenlösungen kein eigentliches Sieden, sondern nur ein Pseudosieden zeigen, ferner daß sie entgegengesetzt den Kolloïden gute Leiter der Elektrizität sind, daher die zur Leitfähigkeit erforderlichen Ionen enthalten. — Nun ist es aber gerade der Umstand des schwierigen Siedens, der die Seifenlösungen den kolloïdalen Lösungen nähert und was die elektrische Leitfähigkeit betrifft, so ist sie lediglich eine Folgeerscheinung des Vorhandenseins von wirklichen Salzen.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 1898, S. 565.

Das Kristallisationsgesetz fettsaurer Natronsalze.

Läßt man eine erwärmte Lösung von Natronseife erkalten, so erfolgt eine kristallinische Ausscheidung der Seife. Je nach dem Fortschritte der hydrolytischen Spaltung stellt diese Ausscheidung ein mehr oder weniger saures, fettsaures Natronsalz vor. Dabei verhalten sich die Natronsalze der chemisch reinen Fettsäuren nicht gleich, lassen aber Regelmäßigkeiten erkennen, welche in Beziehung zu ihrem Molekulargewichte und ihrer chemischen Konstitution stehen.

Krafft und Wiglow haben dieses Verhalten zunächst für verdünnte Lösungen eingehend geprüft[1]) und die Temperaturen festgestellt, oberhalb welcher eine vollständige, mehr oder weniger hydrolytisch gespaltene Lösung besteht und unterhalb welcher die Ausscheidung saurer Salze oder deren Gemische erfolgt.

Es wurden 0·5—1 g der Salze in 50—100 ccm reinem, kohlensäurefreiem Wasser in der Wärme gelöst. Die milchige Trübung nahm bei allmählichem Erkalten meist zu. Die Flüssigkeit wurde mittels Thermometers umgerührt und diejenige Temperatur beobachtet, bei welcher die Ausscheidung eines Kristallbreies erfolgte. Dabei zeigten sich interessante Unterschiede je nach den Versuchsbedingungen, welche sich deutlich aus der nachfolgenden Tabelle erkennen lassen:

Salz	Menge der gelösten Substanz in g	Wassermenge in ccm	Auflösungstemperatur °C.	Ausscheidungstemperatur °C.	Versuchsbedingung	Ausgeschiedenes Salz
Natriumpalmitat	1	100	98	45	langsames Erkalten	
„	1	200	„	45	„	Gemenge von $C_{16}H_{31}O_2Na$ mit $C_{16}H_{31}O_2Na\,C_{16}H_{32}O_2$

[1]) Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. 1895, S. 2566.

Salz	Menge der gelösten Substanz in g	Wassermenge in ccm	Auflösungstemperatur °C	Ausscheidungstemperatur °C	Versuchsbedingung	Ausgeschiedenes Salz
Natrium-palmitat	1	500	98	52	langsames Erkalten	
„	1	1000	„	53	„	
Natrium-stearat	0·5	50	95	60	„	
Natrium-myristat	1	100	80	26	rasches Erkalten	
„	1	100	„	33—31·5	langsames Erkalten	
Natrium-laurinat	0·5	50	„	10—8	rasch auf 8° abgekühlt	
„	0·5	50	„	11—8	langsames Erkalten	
Natrium-elaïdat	0·5	50	60	29	rasches Erkalten	
„	0·5	50	„	35	langsames Erkalten	
Natrium-oleat	1	20	—	0	12stündiges Stehen auf Eis	neutrales Natrium-oleat
„	1	100	—	0	2—15stündig. Stehen auf Eis	schwach saures Oleat
„	1·15	400	—	0	3 Tage auf Eis	stärker saures Oleat

Wenn man die unter gleichen Bedingungen erfolgten Versuche vereinigt, erhält man die nachstehende Tabelle:

1 T. Natronsalz gelöst in 100 T. Wasser	Stearinsäure	Palmitinsäure	Myristinsäure	Laurinsäure
Ausscheidungstemperatur, °C.	60	45	31·5	11
Schmelzpunkt der Säure, °C.	69·2	62	54·5	43·6
Differenz beider Temperaturen, °C.	9·2	17	23	32·6

Daraus haben Krafft und Wiglow folgendes Gesetz abgeleitet:

Die Kristallisationstemperatur der Seifen (fettsauren Natronsalze) aus verdünnten Lösungen liegt stets unterhalb des Schmelzpunktes der freien Säure. Die Differenz der beiden Temperaturen nimmt beim Hinabsteigen in der homologen Reihe stetig zu.

Aber auch das Ergebnis bezüglich der zwei untersuchten stereoisomeren Säuren ist interessant. So verschieden die Kristallisationstemperatur ihrer Natronsalze auch ist, die Differenz zwischen dieser und dem Schmelzpunkte der Säuren ist nahezu konstant:

1 T. Natronsalz in 100 T. Wasser gelöst	Elaïdinsäure	Ölsäure
Ausscheidungstemperatur, ^{0}C. . .	35	0
Schmelzpunkt der Säure, ^{0}C. . .	51	14
Differenz beider Temperaturen, ^{0}C.	16	14

Krafft hat weiter seine Beobachtungen auf konzentrierte Seifenlösungen ausgedehnt.[1]) Er verfuhr z. B. beim Natriumstearat folgendermaßen:

2·06 g reines Salz wurden im Probezylinder mit 8·2 g Wasser übergossen, ein Thermometer eingetaucht und der Zylinder in einem als Wasserbad dienenden Becherglase erwärmt. Bei 70—75^{0}C. quoll die Seife stark auf und zerging beim Umrühren mit dem Thermometer rasch zu einer vollständigen Gelatine, die zwar gegen 100^{0}C. dünnflüssiger wurde, aber noch immer zähe blieb. Während des Abkühlens traten bei 69^{0}C. plötzlich Sphärokristalle durch die ganze Masse hindurch auf, der anfangs entstandene Oberflächenschaum verschwand und bei 68^{0}C. war alles erstarrt. Wieder über 69^{0}C. erhitzt, schmilzt die Gelatine, erstarrt aber beim Abkühlen wieder bei 69^{0}C.

Diese Erscheinung erfolgt nicht nur, wie in diesem Falle, bei einer 25$^0/_0$igen Lösung und bei Natriumstearat allein. Wie aus dem nachfolgenden Bilde ersichtlich ist, tritt vielmehr bei allen Seifen in konzentrierten Lösungen eine gewisse Gesetzmäßigkeit auf.

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. 1896, S. 1340 u. f.; 1899, S. 1598.

Natriumstearat $C_{18}H_{35}O_2Na$ Smp. zirka 260° C.
Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$ Smp. 69·4° C.

Das Salz kristallisiert

	aus 20%iger Lösg.	aus 15%iger Lösg.	aus 10%iger Lösg.	aus 1%iger Lösg.
bei	69° C.	68° C.	68—67° C.	60° C.

Natriumpalmitat $C_{16}H_{31}O_2Na$ Smp. zirka 270° C.
Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$ Smp. 62° C.

Das Salz kristallisiert	aus 20%iger Lösg.	aus 1%iger Lösg.
bei	62—61·8° C.	45° C.

Natriummyristat $C_{14}H_{27}O_2Na$ Smp. zirka 250° C.
Myristinsäure $C_{14}H_{28}O_2$ Smp. 53·8° C.

Das Salz kristallisiert	aus 20%iger Lösg.	aus 1%iger Lösg.
bei	53—52° C.	31·5° C.

Natriumlaurinat $C_{12}H_{23}O_2Na$ Smp. zirka 255—260° C.
Laurinsäure $C_{12}H_{24}O_2$ Smp. 43·6° C.

Das Salz kristallisiert

	aus 25%iger Lösg.	aus 20%iger Lösg.	aus 1%iger Lösg.
bei	45—42° C.	zirka 36° C.	zirka 11° C.

Natriumoleat $C_{18}H_{33}O_2Na$ Smp. 232—235° C.
Ölsäure $C_{18}H_{34}O_2$ Smp. 14° C.

Das Salz kristallisiert	aus 25%iger Lösg.	aus 1%iger Lösg.
bei	13—6° C.	0° C.

Natriumelaïdat $C_{18}H_{33}O_2Na$ Smp. 225—227° C.
Elaïdinsäure $C_{18}H_{34}O_2$ Smp. 45° C.

Das Salz kristallisiert	aus 20%iger Lösg.	aus 1%iger Lösg.
bei	45·5—44·8° C.	35° C.

Natriumerukat $C_{22}H_{41}O_2Na$ Smp. 230—235° C.
Erukasäure $C_{22}H_{42}O_2$ Smp. 34° C.

Das Salz kristallisiert	aus 20%iger Lösg.	aus 1%iger Lösg.
bei	35—34° C.	27° C.

Natriumbrassidat $C_{22}H_{41}O_2Na$ Smp. 245—248° C.
Brassidinsäure $C_{22}H_{42}O_2$ Smp. 60° C.

Das Salz kristallisiert	aus 20%iger Lösg.	aus 1%iger Lösg.
bei	56° C.	42° C.

Demnach liegt bei konzentrierten Seifenlösungen die Ausscheidungstemperatur der Salze je nach Konzentration der Lö-

sung sehr nahe der Erstarrungstemperatur der entsprechenden Fettsäure und kann auch mit ihr zusammenfallen; sie liegt keinesfalls höher als der Schmelzpunkt der Säure.

Krafft erklärt diese Vorgänge an verschiedenen Stellen seiner Abhandlungen in folgender Weise:

In wässerigen Lösungen sind die Salze hydrolytisch gespalten und zwar nicht nur in verdünnten Lösungen, sondern auch in konzentrierten; die Lösung beruht geradezu auf der Gleichung $C_nH_mO_2Na + H_2O = C_nH_{m+1}O_2 + NaOH$. Somit befinden sich die höheren Fettsäuren in wässerig alkalischer Lösung in einem Zustande molekularer Verteilung, welche demjenigen der trocken für sich geschmolzenen Säure gleichkommt. Solange man jedoch einen größeren Wasserüberschuß vermeidet, wird auch bei höheren Temperaturen die fortdauernde Wechselbeziehung zwischen dem elektropositiven und elektronegativen Spaltungsprodukt nicht aufgehoben (denn sonst könnten heiße, konzentrierte Natriumstearatlösungen nicht wasserhell sein und nahezu neutral reagieren). Wenn die Fettsäuremoleküle zugleich mit der Lösung unter die Schmelztemperatur der freien Säure abgekühlt werden, erhalten sie wieder die volle Fähigkeit polarer Anziehungen des kristallisierten Zustandes, die sich auch auf das daneben rotierende Alkalimolekül erstreckt, so daß die Komponenten wieder zur Seife zusammentreten, welche kristallinisch erstarrt. Die Ausscheidungstemperatur kann dann nicht oberhalb der Erstarrungstemperatur der freien Säure liegen. In konzentrierten Lösungen fällt sie vielmehr damit zusammen. In verdünnten Lösungen wird die Ausscheidungstemperatur durch das räumlich vorwiegende Wasser heruntergedrückt, indem letzteres die Fettsäure- und Alkalimoleküle trennt. Diese Trennung kommt mit dem Absteigen in der Reihe immer mehr zur Geltung und daher wachsen die Differenzen der Erstarrungstemperaturen der freien Säure und der Ausscheidungstemperatur ihrer kristallinischen Natronsalze nach unten hin.

Was die Rolle des Alkalis überhaupt betrifft, so wird die Kristallisation um so schwieriger eintreten, je größer die Affinität des Alkalis zum Wasser ist; dies ist für das Kalihydrat mit Bezug auf das Natronhydrat der Fall. Darum bleiben die Kaliseifen noch tief unter der Kristallisationstemperatur der freien Fettsäuren gelatinös.

Wie bereits erwähnt, leitet Krafft die Lösungsfähigkeit der fettsauren Salze in Wasser überhaupt von der hydrolytischen Spaltbarkeit, mithin von der Lösungsfähigkeit des Alkalis her. Diese beruht wiederum auf der Fähigkeit, Hydrate zu bilden.

Wo eine solche Fähigkeit in geringerem Grade oder nicht vorhanden ist, sind die betreffenden Seifen auch schwer oder unlöslich. Ersteres ist z. B. beim Lithium der Fall. Lithionseifen werden kaum oder nur schwer hydrolytisch gespalten, weil dem Lithium nur eine geringe Neigung zur Hydratbildung zukommt. Magnesium besitzt diese Neigung nicht mehr. Tatsächlich sind die Magnesiaseifen in Wasser unlöslich.

Diese Erklärung des Ausscheidungsgesetzes für Seifen in wässerigen Lösungen beruht auf der Annahme, daß in diesen die Salze vollkommen hydrolytisch gespalten sind. Krafft glaubt diesen Umstand für verdünnte Lösungen experimentell nachgewiesen zu haben.[1]) Er extrahierte eine Lösung von 1 g Natriumpalmitat in 400 ccm Wasser wiederholt mit heißem Toluol. Nach Abtreiben des Extraktionsmittels erhielt er 0·9208 g freie Palmitinsäure; da theoretisch nur 0·9208 g Palmitinsäure vorhanden sein konnten, so nimmt Krafft die vollständige, hydrolytische Spaltung in verdünnten Seifenlösungen an. — Für konzentriertere Lösungen folgt die hydrolytische Spaltung aus der Größe des scheinbaren Molekulargewichts, das hier stets geringer ist, als das theoretische; allein für Lösungen, welche so konzentriert sind, daß sie die Seifen bei der Schmelztemperatur der freien Säure ausscheiden, ist die hydrolytische Spaltung überhaupt nicht nachgewiesen, sondern eben nur eine Annahme zur Erklärung der Tatsachen. Im Gegenteile, da hochkonzentrierte Seifenlösungen den Siedepunkt des reinen Wassers zeigen, wäre a priori zu vermuten, daß keine hydrolytische Spaltung erfolgte, da sonst das gespaltene Alkali wesentliche Siedepunktserhöhungen hervorrufen müßte.

Das Kristallisationsgesetz für verdünnte Lösungen, deren hydrolytische Spaltung bewiesen ist, erscheint durchsichtiger durch folgende Erklärung:

Je nach dem Grade der Verdünnung ist mehr oder weniger freie Säure ausgeschieden; sie kristallisiert daher beim Erkalten der Lösung zuerst und zwingt die jedenfalls in ihren Bestandteilen ebenfalls lockere und nicht leicht lösliche Seife mit zur Kristallisation. Gerade dieses Mitkristallisieren der Seife erniedrigt aber den Schmelzpunkt der Säure, was um so leichter denkbar ist, als Seifen in Fettsäuren erheblich löslich sind. Je kleiner das Molekulargewicht der Seifen, umso niedriger liegt auch der Erstarrungspunkt der freien Fettsäuren und umso niedriger muß auch unter sonst gleichen Bedingungen (gleiche

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1895, S. 2566.

Verdünnung) der Ausscheidungspunkt der Seifen sein. Diese natürliche Erniedrigung des Schmelzpunktes wird noch durch einen zweiten Umstand beeinflußt. Die hydrolytische Spaltung ist um so geringer, je kleiner das Molekulargewicht der Seifenfettsäure ist. Mithin ist auch beim Abstiege in der homologen Reihe bei gleicher Verdünnung die Menge der freien Säure geringer, der Gehalt an unzersetzter Seife größer und durch den Einfluß der letzteren die Erniedrigung des Erstarrungspunktes der freien Säure größer.

Hieraus läßt sich erklären, daß beim Abstiege in der homologen Reihe gleiche Konzentration vorausgesetzt, nicht nur die Ausscheidungstemperatur sinkt, sondern auch die Differenz zwischen Ausscheidungstemperatur und Schmelzpunkt der freien Säure steigt.

Daß der Erstarrungspunkt der hydrolytisch abgespaltenen, freien Säure in verdünnten Lösungen das einflußreichste Moment für die Ausscheidungstemperatur solcher Lösungen bildet, geht daraus hervor, daß diese mit zunehmender Verdünnung, also auch mit zunehmender Hydrolyse steigt.

1 T. Natriumpalmitat

auf	200 T.	Wasser	zeigt	die	Ausscheidungstemperatur	von	45° C.
„	500 „	„	„	„	„	„	52° C.
„	1000 „	„	„	„	„	„	53° C.

Daß die Ausscheidungstemperatur in verdünnten Lösungen mit der Erstarrungstemperatur der freien Säure nicht zusammenfällt, liegt jedenfalls daran, daß eine totale Hydrolyse nur theoretisch erreichbar ist.

Aliphatische Alkohole.

In Fetten wurden bisher Alkohole folgender allgemeiner Formeln aufgefunden:

1. $C_nH_{2n+1}OH$.
   Pisangcerylalkohol $C_{13}H_{27}OH$
   Cetylalkohol $C_{16}H_{33}OH$
   Oktodekylalkohol $C_{18}H_{37}OH$
   Karnaubylalkohol $C_{24}H_{49}OH$
   Alkohol $C_{25}H_{51}OH$
   Cerylalkohol $C_{26}H_{53}OH$
   Isocerylalkohol und Isomere $C_{27}H_{55}OH$
   Myricylalkohol $C_{30}H_{61}OH$ oder $C_{31}H_{63}OH$
   Psyllostearylalkohol $C_{33}H_{67}OH$
   Tarchonylalkohol $C_{50}H_{101}OH$.
2. $C_nH_{2n-1}OH$.
   Lanolylalkohol $C_{12}H_{23}OH$
   Alkohol $C_{15}H_{29}OH$
   Vitol $C_{17}H_{33}OH$
   Cerosin $C_{24}H_{47}OH$
   Alkohol $C_{36}H_{71}OH$.
3. $C_nH_{2n-7}OH$.
   Ficocerylalkohol $C_{17}H_{27}OH$.
4. $C_nH_{2n}(OH)_2$.
   Alkohol $C_{25}H_{50}(OH)_2$
   Coccerylalkohol $C_{30}H_{60}(OH)_2$.
5. $C_nH_{2n-1}(OH)_3$.
   Glyzerin $C_3H_5(OH)_3$.

Die ein- und zweiwertigen Alkohole sind Bestandteile der Wachsarten, das Glyzerin ein Bestandteil der Fette. Da die Wachsalkohole durchwegs hohes Molekulargewicht haben, so sind sie in Wasser unlöslich. Um sie aus den Wachsen zu isolieren, verfährt man folgendermaßen:

Das Wachs wird mit konzentrierter, alkoholischer Kalilauge verseift und hierauf die Seife durch Abdampfen vom Alkohol befreit. Nunmehr wird der Rückstand mit heißem Wasser behandelt, wodurch die fettsauren Alkalien in Lösung gehen, und sodann mit wässeriger Chlorcalciumlösung versetzt; die fettsauren Kalksalze scheiden sich ab; mit ihnen auch die Alkohole. Die ganze Masse wird erkalten gelassen und abgesaugt, hierauf bei 100° C. getrocknet. Nunmehr wird der Rückstand mit heißem Alkohol extrahiert; da die Kalkseifen darin nur sehr wenig löslich sind, geht hauptsächlich der Wachsalkohol in Lösung. Er

kann durch wiederholtes Umkristallisieren oder durch Destillation unter stark vermindertem Drucke (bei 100 mm zersetzen sich bereits manche Alkohole) gereinigt werden. Kommen im Wachse mehrere Alkohole nebeneinander vor, so müssen sie behufs Trennung verestert werden. Dies geschieht am leichtesten durch Umwandlung in Essigsäureester, indem man die Alkohole mit Essigsäureanhydrid erhitzt. Nach dem öfteren Auskochen mit Wasser werden die Ester getrocknet und im Vakuum destilliert.

Die Konstitution der höheren, einwertigen Alkohole wird auf verschiedene Weise ermittelt. Zunächst lehrt ein Versuch mit Hüblscher Jodlösung, ob der Alkohol gesättigter oder ungesättigter Natur ist. Ferner lassen sich die primären, einwertigen, höheren Alkohole durch Erhitzen mit Natronkalk auf höhere Temperatur in aliphatische Säuren überführen

$$C_nH_{2n+1}CH_2OH + NaOH = C_nH_{2n+1}COONa + 2H_2.$$

Diese Reaktion geht quantitativ vor sich, so daß sie ein Mittel zur Molekulargewichtsbestimmung der Alkohole liefert.[1])

Die niederen Alkohole auf gleiche Weise behandelt geben ein anderes Endresultat, indem die gebildeten Säuren weiter in Kohlenwasserstoffe zerfallen.

$$C_nH_{2n+1}COONa + NaOH = Na_2CO_3 + C_nH_{2n+2}.$$

Die Alkohole bilden leicht Ester nach der Gleichung

$$C_nH_{2n+1}CH_2|\overline{OH + H}|OOC.R = C_nH_{2n+1}CH_2OOC.R + H_2O.$$

Mit konzentrierten Säuren geschieht dies bereits beim Vermischen mit Schwefelsäure

$$C_nH_{2n+1}CH_2|\overline{OH + H}|O.SO_2OH = C_nH_{2n+1}CH_2O.SO_2OH + H_2O.$$

Bei höheren Fettsäuren genügt einfaches Erhitzen über 100° C., bei niederen Fettsäuren, z. B. Essigsäure, geht die Veresterung am besten vor sich, wenn man die Alkohole in der Essigsäure löst und durch die Lösung trockenes Salzsäuregas im Überschusse leitet.

Auch gelingt die Veresterung durch Behandeln mit Säure chloriden.

$$C_nH_{2n+1}CH_2OH + ClOC.R = C_nH_{2n+1}CH_2OOC.R + HCl.$$

Die Alkohole lassen weiter die Hydroxylgruppe mittels Phosphorpentachlorid durch Chlor ersetzen, z. B.:

$$C_nH_{2n+1}CH_2OH + PCl_5 = POCl_3 + HCl + \\ + C_nH_{2n+1}CH_2Cl.$$

[1]) Hell (Ann. S. 223. 269).

Alle Alkohole bilden, mit wasserentziehenden Mitteln behandelt, Kohlenwasserstoffe nach der Gleichung:

$$C_nH_{2n+1}OH = H_2O + C_nH_{2n}.$$

Als wasserentziehende Mittel können Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd oder Chlorzink verwendet werden. Hierbei zerfallen sekundäre und tertiäre Alkohole leichter als primäre. — Eine andere Form dieser Reaktion besteht darin, daß die Haloidverbindungen (insbesondere die Jodverbindungen) durch Behandeln mit alkoholischem Kali, Überleiten über glühenden Kalk, sowie Erhitzen mit Bleioxyd auf 220—225° C. Kohlenwasserstoffe liefern:

$$C_nH_{2n+1}J + KOH = KJ + H_2O + C\ H_{2n}.$$

Auch Zinkstaub wirkt bei 300—350° C. Kohlenwasserstoff bildend.

Destilliert man höhere Fettsäureester der Alkohole (am besten Palmitinsäureester), so zerfallen sie unter Kohlenwasserstoffbildung nach der Gleichung:

$$C_nH_{2n+1}CH_2OOC.C_{15}H_{31} = C_{15}H_{31}COOH + C_{n+1}H_{2n+2}.$$

Diese Reaktion geht glatt vor sich und wird dazu verwendet, die höheren Olefine aus den Alkoholen darzustellen. Sie ist auch deshalb von Bedeutung, weil sie höchstwahrscheinlich die grundlegende Reaktion für das Englersche Experiment lieferte, aus Tranen durch Destillation unter Druck Petroleum herzustellen.

Alkohole $C_nH_{2n+1}OH$.

Pisangcerylalkohol.

$C_{13}H_{27}OH$.

Smp. 78° C.

Das Pisangwachs enthält nach Greshoff und Sack[1]) einen Alkohol der angegebenen Formel, welcher bei der trockenen Destillation einen Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{34}$ und eine neue Säure $C_{27}H_{54}O_2$ liefert. Seinem Schmelzpunkte nach ist er mit dem durch Reduktion von Dihexylketon gewonnenen Alkohol $C_{13}H_{28}O$ (Smp. 41—42° C.) nicht identisch.

---

[1]) Rec. trav. chim. des Pays-Bas 1901, S. 20 u. 65.



Cetylalkohol (Äthal).

$C_{16}H_{33}OH$.

Smp. 50° C.

Sdp. (15 mm) 189·5° C., (760 mm) 344° C.

Dichte (49·5° C.) 0·8176, (60° C.) 0·8105, (98·7° C) 0·7837.

Chevreul hat diesen Alkohol bereits im Walrat nachgewiesen.[1] De Jonge will ihn auch in der Bürzeldrüse der Gänse und Enten gefunden haben.[2])

Zu seiner Darstellung[3]) verseift man Walrat mit der berechneten Menge 50%iger, alkoholischer Kalilauge 48 Stunden am Rückflußkühler und fällt schließlich die Seifen mit einer wässerigen Chlorcalciumlösung. Hierbei fällt auch der in Wasser unlösliche Cetylalkohol (mit Oktodekylalkohol gemeinsam) aus. Man filtriert ab, wäscht wiederholt mit Wasser und trocknet den Rückstand an der Luft. Nunmehr mit alkoholischen oder ätherischen Extraktionsmitteln behandelt, gibt der Rückstand den Cetylalkohol an diese ab. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol kann er ziemlich rein gewonnen werden. Ganz rein erhält man ihn durch Verestern mit Essigsäureanhydrid und Fraktionierung im Vakuum, wobei der Essigsäureester bei 15 mm um 200° C. siedet.[4])

Seine Konstitution ergibt sich aus folgendem: Da er kein Halogen zu addieren vermag, ist er gesättigter Natur. Ferner haben Claus und Dreden[5]) ihn in essigsaurer Lösung durch Oxydation mit Chromsäure in Palmitinsäure übergeführt. Da die Palmitinsäure normale Struktur besitzt, so folgt daraus, daß sie auch der Alkohol besitzt; weiter aber auch, daß die Hydroxylgruppe endständig primär ist, da sie sich sonst nicht in die Karboxylgruppe überführen ließe.

Der Cetylalkohol ist in Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Äther usw. löslich, in Wasser unlöslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich unter Bildung von Cetylschwefelsäureester

$$C_{16}H_{33}O \cdot SO_3H.$$

Mit Natronkalk erhitzt, geht er unter Entwicklung von Wasserstoff in palmitinsaures Natron über, eine Reaktion, welche ebenfalls geeignet ist, über die Konstitution dieses Alkohols Aufschluß zu geben.

---

[1]) Recherches sur les corps gras.
[2]) Zeitschr. f. phys. Chemie Bd. 3, S. 225.
[3]) Jahresb. 1862, S. 313.
[4]) Krafft (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 17, S. 1628).
[5]) Journ. f. prakt. Chemie 1891, S. 148.

Oktodekylalkohol.

$C_{18}H_{37}OH$.

Smp. 59° C.

Sdp. (15 mm) 210·5° C., (100 mm) Zersetzung.

Dichte (59° C.) 0·8124, (70° C.) 0·8048, (99·1° C.) 0·7849.

Wenn Walrat auf die beim Cetylalkohol beschriebene Weise verseift wird, enthält das gebildete Alkoholgemisch nicht nur Cetylalkohol, sondern auch Oktodekylalkohol. Zur Gewinnung des letzteren, werden erst beide Alkohole gemeinsam dargestellt, und in Essigsäure gelöst. In die Lösung wird Salzsäuregas eingeleitet. Hierdurch werden beide Alkohole in die Essigsäureester übergeführt, welche sich nunmehr, bei 15 mm Druck destilliert, trennen lassen, da der Oktodekylessigsäureester hierbei höher als der Cetylessigsäureester (bei 222—223° C.) siedet (Krafft).[1])

Der Oktodekylalkohol weist ähnliche Löslichkeitsverhältnisse auf, wie der Cetylalkohol.

Seine Struktur ist normal, was daraus hervorgeht, daß Krafft[2]) durch Reduktion des normalen Stearylaldehydes gleichfalls zu diesem Alkohol gelangte.

Karnaubylalkohol.

$C_{24}H_{49}OH$.

Smp. 68—69° C.; Erstarrp. 67—65° C.

Darmstädter und Lifschütz[3]) erhielten gelegentlich der Untersuchung des Wollfettes eine alkoholische Lösung, aus welcher dieser Alkohol auskristallisierte. Er ist dadurch gekennzeichnet, daß er bei der Oxydation in essigsaurer Lösung mit Chromsäure Karnaubasäure $C_{24}H_{48}O_2$ liefert. Hieraus folgt, daß der Karnaubylalkohol eine primäre, endständige Hydroxylgruppe besitzt.

Der Karnaubylalkokol löst sich leicht in heißem, schwerer in kaltem Alkohol. In Benzol und Äther ist er leicht löslich. Er bildet mit Wasser ein schwer trennbares Gemenge.

Cerylalkohol.

$C_{26}H_{53}OH$.

Smp. 79° C.

Wenn man chinesisches Wachs mit alkoholischer Kalilauge verseift, die Seife mit einem wasserlöslichen Erdalkalisalze fällt,

---

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 17, S. 1628.

2) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 16, S. 1722.

3) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1896, S. 2890.

den Rückstand trocknet und mit Alkohol extrahiert, so resultiert der Cerylalkohol (Brodie).[1] Hesse[2] hat ihn auch gelegentlich der Untersuchung des Opiumwachses an Palmitinsäure gebunden gefunden, Cross und Bevan[3] im Flachse, Buisine[4] im Wollfette und Stürcke[5] im Karnaubawachse.

Seine Konstitution ergibt sich daraus, daß er, mit Natronkalk erhitzt, Cerotinsäure $C_{26}H_{52}O_2$ liefert.

Isocerylalkohol.

$C_{27}H_{55}OH$.

Smp. 62° C.

Kessel[6] fand im Wachse von Ficus gummiflua diesen in Äther schwer löslichen Alkohol.

Alkohole $C_{27}H_{55}OH$.

Im Bienenwachse hat Schwalb[7] ebenfalls einen Alkohol der Formel $C_{27}H_{56}O$ (?) an Säuren gebunden aufgefunden. — Darmstädter und Lifschütz[8] schreiben einem im Wollfette gefundenen Alkohol diese Formel zu.

Myricylalkohol (Melissylalkohol).

$C_{30}H_{61}OH$ (?)

Smp. 88° C.

Brodie[9] hat den in Alkohol unlöslichen Teil des Bienenwachses untersucht und daraus den Palmitinsäure-Myricylester isoliert; verseift, liefert letzterer den Myricylalkohol. Der nämliche Alkohol wurde aber auch von Maskelyne[10] als Ester im Karnaubawachse aufgefunden. Später haben sich Schwalb[11] und Gascard mit diesem Alkohol beschäftigt; letzterer schreibt ihm die Formel $C_{31}H_{64}O$ zu.

Diesbezüglich muß bemerkt werden, daß der Alkohol des Karnaubawachses sich zwar nach Brodie, Pieverling und

---

1) Ann. Bd. 67, S. 201.
2) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 3, S. 637.
3) Journ. of chem. Soc. Bd. 57, S. 198.
4) Bull. d. l. Soc. chim. Bd. 42, S. 201.
5) Ann. Bd. 223, S. 293.
6) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 11, S. 213.
7) Ann. Bd. 235, S. 241.
8) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 29, S. 2895.
9) Ann. Bd. 71, S. 147.
10) Zeitschr. f. Chemie 1869, S. 300.
11) Ann. Bd. 235, S. 126.

Stürcke beim Erhitzen mit der dreifachen Menge Kalikalk in sog. Melissinsäure $C_{30}H_{60}O_2$ umwandeln läßt, daß aber auch diese Säure in Frage steht, weil Schalfejew dieselbe in eine bei 91° C. und eine bei 88° C. schmelzende Säure getrennt haben will. Nebstdem hat Schwalb den Myricylalkohol des Bienenwachses durch Natronkalk in eine Säure $C_{31}H_{62}O_2$ umgewandelt.

Demnach dürfte dem Myricylalkohol höchstwahrscheinlich die Formel $C_{31}H_{63}OH$ zukommen.

Tarchonylalkohol.

$C_{50}H_{101}OH$ (?)

Smp. 82° C.

Die Blätter von Tarchonauthus camphoratus enthalten eine wachsartige Substanz, welche nach Canzoneri und Spica[1]) durch Kochen mit Alkohol gewonnen werden kann. Wiederholt aus diesem Lösungsmittel umkristallisiert, resultiert der Alkohol in silberglänzenden Schuppen.

Dieser Alkohol ist nur in heißem Äthylalkohol leicht, in kaltem und Äther aber schwer löslich. Er wird weder durch Alkali noch durch Schwefelsäure angegriffen. Phosphorpentachlorid liefert damit ein Chlorid.

Psyllostearylalkohol.

$C_{33}H_{67}OH$.

Smp. 68—70° C.

In dem von Psylla alni erzeugten Psyllawachse soll nach Sundwich ein Ester vorkommen, welcher aus Psyllostearylsäure $C_{33}H_{66}O_2$ und dem Psyllostearylalkohole $C_{33}H_{68}O$ besteht. Wird nun das Wachs verseift, so kann aus dem unverseifbaren Anteile der Alkohol durch Kristallisation gewonnen werden.

Der Alkohol ist in den ätherischen Lösungsmitteln mäßig, in kaltem Alkohol schwer löslich. Er bildet einen Benzoesäureester $C_{33}H_{67}O.C_7H_5O$ vom Schmelzpunkte 68—69° C.

Alkohole $C_nH_{2n-1}OH$.

Lanolinalkohol.

$C_{12}H_{23}OH$.

Smp. 102—104° C.

Marchetti[2]) isolierte diesen Alkohol aus dem Wollfette und zeigte, daß er einen Benzoesäureester vom Smp. 65—66° C. bildet,

[1]) Gazetta chimica ital. Bd. 12, S. 227.
[2]) Gaz. chim. ital. 1895, Bd. I, S. 22.



sowie daß er bei der Oxydation mit Chromsäure Lanolinsäure $C_{12}H_{22}O_2$ liefere.

Der Lanolinalkohol ist in heißem Alkohol, in Benzol und Chloroform ziemlich leicht löslich, schwer löslich jedoch in Äther.

Alkohol $C_{15}H_{29}OH$.

Smp. 73° C.

Kessel[1]) isolierte aus dem ätherlöslichen Anteile des Wachses von Ficus gummiflua diesen Alkohol.

Vitol.

$C_{17}H_{33}OH$.

Smp. 74° C.

Wurde von Etard[2]) in den Weinblättern gefunden.

Cerosin.

$C_{24}H_{47}OH$.

Smp. 82° C.

Die Rinde des violetten Zuckerrohres enthält nach Avequin[3]) diesen Alkohol, welcher nur in heißem, nicht aber in kaltem Alkohol und in Äther löslich ist.

Er liefert, mit Natronkalk erhitzt, die bei 93·5° C. schmelzende Cerosinsäure $C_{24}H_{48}O_2$.

Alkohol $C_{36}H_{71}OH$.

Smp. 66·6° C.

Raimann[4]) fand im Fette der Cochenille diesen Alkohol an Säuren gebunden.

Alkohole $C_n H_{2n-7}OH$.

Ficocerylalkohol.

$C_{17}H_{27}OH$

Smp. 198° C.

Greshoff und Sack[5]) isolierten aus dem Godangwachse von Ficus ceriflua diesen Alkohol.

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 11, S. 2114.
2) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 25, S. 286.
3) Ann. Bd. 37, S. 170.
4) Monatshefte für Chemie Bd. 6, S. 893.
5) Rec. des Trav. Chim. 1901, S. 65.

Alkohole $C_n H_{2n}(OH)_2$.

Alkohol $C_{25}H_{50}(OH)_2$.

Smp. 103·5—103·8° C.

Stürcke[1]) hat aus dem Karnaubawachse einen Alkohol isoliert, dem er obige Formel zuspricht. Er stützt dieselbe durch die Tatsache, daß der Alkohol beim Erhitzen mit Natronkalk eine zweibasische Säure von der Formel $C_{25}H_{48}O_4$ liefert.

Coccerylalkohol.

$C_{30}H_{60}(OH)_2$.

Smp. 101—104° C.

Liebermann isolierte diesen Alkohol aus der Cochenille in folgender Weise.[2]) Cochenille zweimal mit Benzol ausgekocht, läßt den Coccerylsäure - Coccerylester auskristallisieren. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Benzol und Eisessig wird er mit konzentrierter, alkoholischer Kalilauge gekocht und das Verseifungsprodukt eingedampft. Nun wird der Rückstand mit Salzsäure aufgenommen und nach dem Auswaschen in Alkohol gelöst. Versetzt man die Lösung mit Chlorcalciumlösung und filtriert, so läßt sich der neuerliche Rückstand mit Alkohol auskochen, wobei er hauptsächlich Coccerylalkohol an letzteren abgibt.

Coccerylalkohol liefert bei der Oxydation mit Chromsäure eine Pentadekylsäure $C_{15}H_{30}O_2$ vom Schmelzpunkte 59—60° C.

Alkohole $C_n H_{2n-1}(OH)_3$.

Glyzerin.

$C_3H_5(OH)_3$.

Smp. = 20° C.

Sdp. (0·24 mm) 118·5° C.; (6·53 mm) 161·3° C.; (12·5 mm) 179·5° C.; (20·46 mm) 183·3° C.; (45·61 mm) 201·3° C.; (50 mm) 210° C.; (100·81 mm) 220·3° C.; (201·23 mm) 241·8° C.; (385·33 mm) 260·4° C.

Dichte (12° C.) 1·2691.

n_D (15° C.) 1·4758.

Das Glyzerin ist der Alkohol aller wirklichen Fette. Er wird aus diesen mittels Verseifung abgeschieden und daraus industriell auf eine Weise gewonnen, welche beim Kapitel „Hydrolyse“ näher beschrieben ist. Glyzerin kommt auch in anderen Naturprodukten

[1]) Annalen Bd. 223, S. 283.
[2]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 18, S. 1981.

häufig vor und bildet sich insbesondere durch Gärungsvorgänge aus Kohlehydraten.

Glyzerin bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine sirupöse, süß und brennend schmeckende Flüssigkeit. Stark unterkühlt, kristallisiert es und schmilzt dann erst wieder bei 20° C. Man hielt lange Zeit Glyzerin für unkristallisierbar, bis auf der Wiener Weltausstellung im Jahre 1873 durch die Sargsche Fabrik in Liesing Glyzerinkristalle ausgestellt worden waren. Seit dieser Zeit wurde die Kristallisation des Glyzerins häufig durch Einwürfe fertig gebildeter Kristalle erzwungen, um durch Ausschleudern ein chemisch reines Präparat herzustellen.

Glyzerin ist überaus hygroskopisch. Es vermag aus der Luft die Hälfte seines Gewichtes Wasser anzuziehen. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich. In Chloroform, Äther usw. löst es sich nicht.

Beim Vermischen mit Wasser findet eine Kontraktion unter gleichzeitiger Erhöhung der Temperatur, welche bis 5 Grade Celsius betragen kann, statt. Mit Wasserdämpfen ist Glyzerin flüchtig, weshalb es nur bis zur Grenze von zirka 70% durch Eindampfen konzentriert werden kann.

Auf 150° C. erhitzt, brennt es mit ruhiger, nicht leuchtender Flamme. Ist es nicht rein, so brennt es mit leuchtender Flamme unter Akroleïnentwicklung.

Unter gewöhnlichem Drucke siedet es unzersetzt, wenn es rein ist. Gewöhnlich enthält es jedoch Salze, welche seine Zersetzung bewirken.

Verhalten gegen wasserentziehende Mittel.

Der Hauptprozeß bei der Destillation unreinen Glyzerins bei Gegenwart wasserentziehender Mittel geht folgendermaßen vor sich:

$$\begin{array}{ll} CH_2 & OH \\ | & \\ CH & OH \\ | & \\ CH_2 & OH \end{array} = \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ COH \end{array} + 2H_2O$$

Glyzerin. Akroleïn.

Daher riecht solch ein destilliertes Glyzerin nach Akroleïn.

Verhalten gegen Halogene.

Halogene wirken auf Glyzerin in verschiedener Weise ein, je nachdem sie trocken oder bei Gegenwart von Wasser verwendet werden. — So z. B. bildet sich bei der Einwirkung von wasserfreiem Brom Monobromessigsäure $CH_2Br.COOH$ und Dibromhydrin $CH_2Br.CHOHCH_2Br$, nebst Bromwasserstoff und Akroleïn.

Oktodekylalkohol.

$C_{18}H_{37}OH$.

Smp. 59° C.

Sdp. (15 mm) 210·5° C., (100 mm) Zersetzung.

Dichte (59° C.) 0·8124, (70° C.) 0·8048, (99·1° C.) 0·7849.

Wenn Walrat auf die beim Cetylalkohol beschriebene Weise verseift wird, enthält das gebildete Alkoholgemisch nicht nur Cetylalkohol, sondern auch Oktodekylalkohol. Zur Gewinnung des letzteren, werden erst beide Alkohole gemeinsam dargestellt, und in Essigsäure gelöst. In die Lösung wird Salzsäuregas eingeleitet. Hierdurch werden beide Alkohole in die Essigsäureester übergeführt, welche sich nunmehr, bei 15 mm Druck destilliert, trennen lassen, da der Oktodekylessigsäureester hierbei höher als der Cetylessigsäureester (bei 222—223° C.) siedet (Krafft).[1])

Der Oktodekylalkohol weist ähnliche Löslichkeitsverhältnisse auf, wie der Cetylalkohol.

Seine Struktur ist normal, was daraus hervorgeht, daß Krafft[2]) durch Reduktion des normalen Stearylaldehydes gleichfalls zu diesem Alkohol gelangte.

Karnaubylalkohol.

$C_{24}H_{49}OH$.

Smp. 68—69° C.; Erstarrp. 67—65° C.

Darmstädter und Lifschütz[3]) erhielten gelegentlich der Untersuchung des Wollfettes eine alkoholische Lösung, aus welcher dieser Alkohol auskristallisierte. Er ist dadurch gekennzeichnet, daß er bei der Oxydation in essigsaurer Lösung mit Chromsäure Karnaubasäure $C_{24}H_{48}O_2$ liefert. Hieraus folgt, daß der Karnaubylalkohol eine primäre, endständige Hydroxylgruppe besitzt.

Der Karnaubylalkokol löst sich leicht in heißem, schwerer in kaltem Alkohol. In Benzol und Äther ist er leicht löslich. Er bildet mit Wasser ein schwer trennbares Gemenge.

Cerylalkohol.

$C_{26}H_{53}OH$.

Smp. 79° C.

Wenn man chinesisches Wachs mit alkoholischer Kalilauge verseift, die Seife mit einem wasserlöslichen Erdalkalisalze fällt,

---

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 17, S. 1628.

2) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 16, S. 1722.

3) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1896, S. 2890.

den Rückstand trocknet und mit Alkohol extrahiert, so resultiert der Cerylalkohol (Brodie).[1] Hesse[2]) hat ihn auch gelegentlich der Untersuchung des Opiumwachses an Palmitinsäure gebunden gefunden, Cross und Bevan[3]) im Flachse, Buisine[4]) im Wollfette und Stürcke[5]) im Karnaubawachse.

Seine Konstitution ergibt sich daraus, daß er, mit Natronkalk erhitzt, Cerotinsäure $C_{26}H_{52}O_2$ liefert.

Isocerylalkohol.

$C_{27}H_{55}OH$.

Smp. 62° C.

Kessel[6]) fand im Wachse von Ficus gummiflua diesen in Äther schwer löslichen Alkohol.

Alkohole $C_{27}H_{55}OH$.

Im Bienenwachse hat Schwalb[7]) ebenfalls einen Alkohol der Formel $C_{27}H_{56}O$ (?) an Säuren gebunden aufgefunden. — Darmstädter und Lifschütz[8]) schreiben einem im Wollfette gefundenen Alkohol diese Formel zu.

Myricylalkohol (Melissylalkohol).

$C_{30}H_{61}OH$ (?)

Smp. 88° C.

Brodie[9]) hat den in Alkohol unlöslichen Teil des Bienenwachses untersucht und daraus den Palmitinsäure-Myricylester isoliert; verseift, liefert letzterer den Myricylalkohol. Der nämliche Alkohol wurde aber auch von Maskelyne[10]) als Ester im Karnaubawachse aufgefunden. Später haben sich Schwalb[11]) und Gascard mit diesem Alkohol beschäftigt; letzterer schreibt ihm die Formel $C_{31}H_{64}O$ zu.

Diesbezüglich muß bemerkt werden, daß der Alkohol des Karnaubawachses sich zwar nach Brodie, Pieverling und

1) Ann. Bd. 67, S. 201.
2) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 3, S. 637.
3) Journ. of chem. Soc. Bd. 57, S. 198.
4) Bull. d. l. Soc. chim. Bd. 42, S. 201.
5) Ann. Bd. 223, S. 293.
6) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 11, S. 213.
7) Ann. Bd. 235, S. 241.
8) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 29, S. 2895.
9) Ann. Bd. 71, S. 147.
10) Zeitschr. f. Chemie 1869, S. 300.
11) Ann. Bd. 235, S. 126.

Stürcke beim Erhitzen mit der dreifachen Menge Kalikalk in sog. Melissinsäure $C_{30}H_{60}O_2$ umwandeln läßt, daß aber auch diese Säure in Frage steht, weil Schalfejew dieselbe in eine bei 91° C. und eine bei 88° C. schmelzende Säure getrennt haben will. Nebstdem hat Schwalb den Myricylalkohol des Bienenwachses durch Natronkalk in eine Säure $C_{31}H_{62}O_2$ umgewandelt.

Demnach dürfte dem Myricylalkohol höchstwahrscheinlich die Formel $C_{31}H_{63}OH$ zukommen.

Tarchonylalkohol.

$C_{50}H_{101}OH$ (?)

Smp. 82° C.

Die Blätter von Tarchonauthus camphoratus enthalten eine wachsartige Substanz, welche nach Canzoneri und Spica[1]) durch Kochen mit Alkohol gewonnen werden kann. Wiederholt aus diesem Lösungsmittel umkristallisiert, resultiert der Alkohol in silberglänzenden Schuppen.

Dieser Alkohol ist nur in heißem Äthylalkohol leicht, in kaltem und Äther aber schwer löslich. Er wird weder durch Alkali noch durch Schwefelsäure angegriffen. Phosphorpentachlorid liefert damit ein Chlorid.

Psyllostearylalkohol.

$C_{33}H_{67}OH$.

Smp. 68—70° C.

In dem von Psylla alni erzeugten Psyllawachse soll nach Sundwich ein Ester vorkommen, welcher aus Psyllostearylsäure $C_{33}H_{66}O_2$ und dem Psyllostearylalkohole $C_{33}H_{68}O$ besteht. Wird nun das Wachs verseift, so kann aus dem unverseifbaren Anteile der Alkohol durch Kristallisation gewonnen werden.

Der Alkohol ist in den ätherischen Lösungsmitteln mäßig, in kaltem Alkohol schwer löslich. Er bildet einen Benzoesäureester $C_{33}H_{67}O.C_7H_5O$ vom Schmelzpunkte 68—69° C.

Alkohole $C_nH_{2n-1}OH$.

Lanolinalkohol.

$C_{12}H_{23}OH$.

Smp. 102—104° C.

Marchetti[2]) isolierte diesen Alkohol aus dem Wollfette und zeigte, daß er einen Benzoesäureester vom Smp. 65—66° C. bildet,

[1]) Gazetta chimica ital. Bd. 12, S. 227.
[2]) Gaz. chim. ital. 1895, Bd. I, S. 22.



sowie daß er bei der Oxydation mit Chromsäure Lanolinsäure $C_{12}H_{22}O_2$ liefere.

Der Lanolinalkohol ist in heißem Alkohol, in Benzol und Chloroform ziemlich leicht löslich, schwer löslich jedoch in Äther.

Alkohol $C_{15}H_{29}OH$.

Smp. 73° C.

Kessel[1]) isolierte aus dem ätherlöslichen Anteile des Wachses von Ficus gummiflua diesen Alkohol.

Vitol.

$C_{17}H_{33}OH$.

Smp. 74° C.

Wurde von Etard[2]) in den Weinblättern gefunden.

Cerosin.

$C_{24}H_{47}OH$.

Smp. 82° C.

Die Rinde des violetten Zuckerrohres enthält nach Avequin[3]) diesen Alkohol, welcher nur in heißem, nicht aber in kaltem Alkohol und in Äther löslich ist.

Er liefert, mit Natronkalk erhitzt, die bei 93·5° C. schmelzende Cerosinsäure $C_{24}H_{48}O_2$.

Alkohol $C_{36}H_{71}OH$.

Smp. 66·6° C.

Raimann[4]) fand im Fette der Cochenille diesen Alkohol an Säuren gebunden.

Alkohole $C_n H_{2n-7} OH$.

Ficocerylalkohol.

$C_{17}H_{27}OH$

Smp. 198° C.

Greshoff und Sack[5]) isolierten aus dem Godangwachse von Ficus ceriflua diesen Alkohol.

---

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 11, S. 2114.
2) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 25, S. 286.
3) Ann. Bd. 37, S. 170.
4) Monatshefte für Chemie Bd. 6, S. 893.
5) Rec. des Trav. Chim. 1901, S. 65.

Alkohole $C_n H_{2n}(OH)_2$.

Alkohol $C_{25} H_{50}(OH)_2$.

Smp. 103·5—103·8° C.

Stürcke[1]) hat aus dem Karnaubawachse einen Alkohol isoliert, dem er obige Formel zuspricht. Er stützt dieselbe durch die Tatsache, daß der Alkohol beim Erhitzen mit Natronkalk eine zweibasische Säure von der Formel $C_{25} H_{48} O_4$ liefert.

Coccerylalkohol.

$C_{30} H_{60}(OH)_2$.

Smp. 101—104° C.

Liebermann isolierte diesen Alkohol aus der Cochenille in folgender Weise.[2]) Cochenille zweimal mit Benzol ausgekocht, läßt den Coccerylsäure-Coccerylester auskristallisieren. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Benzol und Eisessig wird er mit konzentrierter, alkoholischer Kalilauge gekocht und das Verseifungsprodukt eingedampft. Nun wird der Rückstand mit Salzsäure aufgenommen und nach dem Auswaschen in Alkohol gelöst. Versetzt man die Lösung mit Chlorcalciumlösung und filtriert, so läßt sich der neuerliche Rückstand mit Alkohol auskochen, wobei er hauptsächlich Coccerylalkohol an letzteren abgibt.

Coccerylalkohol liefert bei der Oxydation mit Chromsäure eine Pentadekylsäure $C_{15} H_{30} O_2$ vom Schmelzpunkte 59—60° C.

Alkohole $C_n H_{2n-1}(OH)_3$.

Glyzerin.

$C_3 H_5 (OH)_3$.

Smp. = 20° C.

Sdp. (0·24 mm) 118·5° C.; (6·53 mm) 161·3° C.; (12·5 mm) 179·5° C.; (20·46 mm) 183·3° C.; (45·61 mm) 201·3° C.; (50 mm) 210° C.; (100·81 mm) 220·3° C.; (201·23 mm) 241·8° C.; (385·33 mm) 260·4° C.

Dichte (12° C.) 1·2691.

n_D (15° C.) 1·4758.

Das Glyzerin ist der Alkohol aller wirklichen Fette. Er wird aus diesen mittels Verseifung abgeschieden und daraus industriell auf eine Weise gewonnen, welche beim Kapitel „Hydrolyse" näher beschrieben ist. Glyzerin kommt auch in anderen Naturprodukten

[1]) Annalen Bd. 223, S. 283.

[2]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 18, S. 1981.



häufig vor und bildet sich insbesondere durch Gärungsvorgänge aus Kohlehydraten.

Glyzerin bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine sirupöse, süß und brennend schmeckende Flüssigkeit. Stark unterkühlt, kristallisiert es und schmilzt dann erst wieder bei 20° C. Man hielt lange Zeit Glyzerin für unkristallisierbar, bis auf der Wiener Weltausstellung im Jahre 1873 durch die Sargsche Fabrik in Liesing Glyzerinkristalle ausgestellt worden waren. Seit dieser Zeit wurde die Kristallisation des Glyzerins häufig durch Einwürfe fertig gebildeter Kristalle erzwungen, um durch Ausschleudern ein chemisch reines Präparat herzustellen.

Glyzerin ist überaus hygroskopisch. Es vermag aus der Luft die Hälfte seines Gewichtes Wasser anzuziehen. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich. In Chloroform, Äther usw. löst es sich nicht.

Beim Vermischen mit Wasser findet eine Kontraktion unter gleichzeitiger Erhöhung der Temperatur, welche bis 5 Grade Celsius betragen kann, statt. Mit Wasserdämpfen ist Glyzerin flüchtig, weshalb es nur bis zur Grenze von zirka 70% durch Eindampfen konzentriert werden kann.

Auf 150° C. erhitzt, brennt es mit ruhiger, nicht leuchtender Flamme. Ist es nicht rein, so brennt es mit leuchtender Flamme unter Akroleïnentwicklung.

Unter gewöhnlichem Drucke siedet es unzersetzt, wenn es rein ist. Gewöhnlich enthält es jedoch Salze, welche seine Zersetzung bewirken.

Verhalten gegen wasserentziehende Mittel.

Der Hauptprozeß bei der Destillation unreinen Glyzerins bei Gegenwart wasserentziehender Mittel geht folgendermaßen vor sich:

$$\underset{\text{Glyzerin.}}{\begin{matrix} CH_2\,|OH| \\ | \\ CH\,|OH| \\ | \\ C|H_2\,|OH \end{matrix}} = \underset{\text{Akroleïn.}}{\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ COH \end{matrix}} + 2H_2O$$

Daher riecht solch ein destilliertes Glyzerin nach Akroleïn.

Verhalten gegen Halogene.

Halogene wirken auf Glyzerin in verschiedener Weise ein, je nachdem sie trocken oder bei Gegenwart von Wasser verwendet werden. — So z. B. bildet sich bei der Einwirkung von wasserfreiem Brom Monobromessigsäure $CH_2Br.COOH$ und Dibromhydrin $CH_2Br.CHOHCH_2Br$, nebst Bromwasserstoff und Akroleïn.

Mit Wasser und Brom auf 100°C. erhitzt, liefert Glyzerin Bromoform $CHBr_3$, Glyzerinsäure $CH_2OH.CHOH.COOH$ und Kohlensäure. Ähnlich wirkt in wässeriges Glyzerin geleitet Chlor. Es entsteht Glyzerinsäure und ein chlorhältiges Kondensationsprodukt. Eine verdünnte Bromlösung oxydiert zu Glyzerinaldehyd und Glyzerinketon. Phosphorpentachlorid liefert α-Epichlorhydrin.

$$\underbrace{CH_2\,CH}_{O} . CH_2Cl$$

Verhalten gegen Oxydationsmittel.

Ozon bewirkt bei Gegenwart von Alkali nach Gorup[1]) Oxydation zu Propionsäure, Ameisensäure und Kohlensäure.

Mangansuperoxyd mit Schwefelsäure oxydiert zu Kohlensäure und Ameisensäure, eine saure Chamäleonlösung zu Kohlensäure und Wasser.

Alkalische Chamäleonlösung wirkt nach Campani und Bizarri[2]) unter Bildung von Kohlensäure, Oxalsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Tartronsäure ein. Fox und Wanklyn[3]) beobachteten, daß Permanganat das Glyzerin bei vorhandenem Überschusse von Alkali glatt in Oxalsäure, Kohlensäure und Wasser zerlegt.

$$\begin{array}{l} CH_2\,OH \\ | \\ CH\,.\,OH \\ | \\ CH_2\,OH \end{array} + 3O_2 = \begin{array}{l} COOH \\ | \\ COOH \end{array} + CO_2 + 3H_2O$$

Morawski und Gläser[4]) fanden, daß Glyzerin mit Bleisuperoxyd bei Gegenwart von Alkalien erhitzt, Wasserstoff und Ameisensäure entwickelt.

Oxydiert man Glyzerin mit sehr verdünnter Salpetersäure, so entsteht, ebenso wie bei der Oxydation mit Brom, ein Gemenge, welches aus Glyzerinaldehyd $CH_2OH.CHOH.COH$ und Glyzerinketon, besser Dioxyaceton $CH_2OH.CO.CH_2OH$ zusammengesetzt ist. Behandelt man dieses Gemisch mit verdünnter Lauge, so tritt zwischen dem Keton und dem Aldehyd eine Kondensation ein und man gelangt zu inaktiver Akrose.

---

[1]) Ann. Bd. 125, S. 211.
[2]) Gaz. chim. Bd. 12, S. 1.
[3]) Zeitschr. f. anal. Chemie Bd. 25, S. 587.
[4]) Monatshefte für Chemie Bd. 10, S. 582.

Konzentriertere Salpetersäure vermag Glyzerinsäure $CH_2OH.CHOH.COOH$ und Tartronsäure $COOH.CHOH.COOH$ zu bilden.

Nach Heintz bilden sich bei der Oxydation mit Salpetersäure Oxalsäure, Glyzerinsäure, Ameisensäure, Glykolsäure, Glyoxylsäure, Traubensäure. Przibytek beobachtete hierbei Blausäure, Zuckersäure, Mesoweinsäure und Glyzerinaldehyd.

Doppeltchromsaures Kali wirkt in Gegenwart von Schwefelsäure energisch oxydierend. Glyzerin wird hierbei vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrannt:

$$CH_2OH.CHOH.CH_2OH + 7O = 4H_2O + 3CO_2.$$

Fehlingsche Lösung wird nach längerem Kochen durch konzentriertes Glyzerin reduziert. Starke Verdünnung des Glyzerins verzögert und verhindert die Reaktion.

Silberlösung. Nach Jaffé[1]) werden auch Silberlösungen durch Glyzerin beim Kochen mit Ammoniak unter bestimmten Bedingungen reduziert.

Weitere Reaktionen des Glyzerins sind für die organischen Synthesen sehr wichtig geworden; erinnert sei nur beispielsweise an die Skraupsche Chinolinsynthese.

Verhalten gegen Säuren. — Ester des Glyzerins.

Mit Säuren erhitzt, verestert sich Glyzerin sehr leicht, besonders dann, wenn man durch das in einer Retorte befindliche Gemisch einen Strom von Kohlensäure während des Erhitzens auf 100° C. leitet. Noch leichter erfolgt dieser Prozeß bei Gegenwart von wasserentziehenden, flüssigen Säuren. Daher haben die Glyzerinester sowohl für die theoretische, wie für die praktische Chemie stets Bedeutung gehabt.

Glyzerin vermag drei Reihen von Estern zu bilden und zwar Monoglyzeride, Diglyzeride und Triglyzeride; je nachdem jedoch die eintretenden Säureradikale gleich oder verschieden sind, entwickeln sich hieraus folgende Kombinationsmöglichkeiten:

CH_2OH	CH_2OH	CH_2OR'	CH_2OH
|	|	|	|
$CHOH$	$CHOR$	$CHOH$	$CHOR'$
|	|	|	|
CH_2OR	CH_2OH	CH_2OR'	CH_2OR'
α-Monoglyzerid	β-Monoglyzerid	α-α-Diglyzerid	α-β-Diglyzerid

[1]) Chem.-Ztg. 1890, Bd. 14, S. 493.

$$\begin{array}{ll} CH_2OR'' & CH_2OH \\ | & | \\ CHOH & CHOR'' \\ | & | \\ CH_2OR' & CH_2OR' \\ \alpha\text{-}\alpha\text{-}R'R''\text{-Diglyzerid} & \alpha\text{-}R', R''\text{-Diglyzerid} \end{array}$$

$$\begin{array}{llll} CH_2OR_1 & CH_2OR'' & CH_2OR'' & CH_2OR''' \\ | & | & | & | \\ CHOR_1 & CHOR'' & CHOR' & CHOR'' \\ | & | & | & | \\ CH_2OR_1 & CH_2OR' & CH_2OR'' & CH_2OR' \\ R'\text{-Triglyzerid} & \alpha\text{-}R', \beta\gamma R''\text{-Triglyzerid} & \alpha\text{-}\gamma R'', \beta R'\text{-Triglyzerid} & \alpha\text{-}R', \beta\text{-}R'', \gamma\text{-}R'''\text{-Triglyzerid} \end{array}$$

Hierzu kommen als weitere Modifikationen noch die Isomerien, welche dadurch entstehen, daß die Säureradikale ihre Plätze wechseln, z. B. bei den dreisäurigen Triglyzeriden das α-R', β-R''', γ-R''-Triglyzerid und das α-R'', β-R', γ-R'''-Triglyzerid.

Wie die Herstellung solcher Ester möglich ist, wird im Kapitel über „Glyzeride“ näher erörtert. Es sei aber darauf hingewiesen, daß durch Einwirkung einer Säure, selbst wenn diese im Überschusse vorhanden ist, der Prozeß nicht derart verläuft, daß sich etwa sogleich Triglyzerid oder Diglyzerid bildet, sondern es entstehen so ziemlich alle Produkte, welche in die Kombination dieses Prozesses fallen.

Die Veresterung des Glyzerins ist, wie diejenige aller Alkohole, ein umkehrbarer Prozeß, da die Säure gleichzeitig mit dem abgeschiedenen Wasser wieder den Ester zu hydrolisieren vermag.

$$\begin{array}{lll} CH_2\,OH & H\,OOCR & CH_2OOCR \\ | & & | \\ CH\;\,OH + & H\,OOCR \rightleftarrows & CHOOCR + 3H_2O \\ | & & | \\ CH_2\,OH & H\,OOCR & CH_2OOCR \end{array}$$

Es ist daher bei der Veresterung womöglich Sorge zu tragen, daß das entstehende Wasser weggeschafft oder gebunden werde.

Essigsäureester. Acetine.

Mono- und Diacetin sind ohne Bedeutung, das Triacetin kommt nach Chevreul in einigen Fetten vor; im Samenöle des Spindelbaumes (Evonymus europaeus) hat es Seelig nachgewiesen. Auf der Acetylierung des Glyzerins beruht die Benedikt-Cantorsche Glyzerinbestimmungsmethode. (Siehe hierüber Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten.)

Oxalsäureester.

Wird Glyzerin mit Oxalsäure erhitzt, so bildet sich Allylalkohol. Der Prozeß verläuft in drei Phasen. Bei 100° C. zerfällt die Oxalsäure in Kohlensäure und Ameisensäure. Diese bildet mit Glyzerin Monoformin. Steigt die Temperatur auf 195° C. und höher (bis 260° C.), so zerfällt Monoformin in Allylalkohol, Wasser und Kohlensäure.

I.
$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ COO|H \end{array} = HCOOH + CO_2$$

II.
$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + HO|OC.H = \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOOC.H \\ | \\ CH_2OH \end{array} + H_2O$$

oder
$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OOC.H \end{array} + H_2O$$

III.
$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH\ |COO|H| \\ | \\ CH_2|OH| \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2 \end{array} + CO_2 + H_2O \text{ oder } \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH\ |OH| \\ | \\ CH_2\ |OOC|H| \end{array} \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2 \end{array} + CO_2 + H_2O$$

Hält man jedoch die Temperatur mäßig und fügt eine neue Menge von Oxalsäure hinzu, so wirkt das Kristallwasser der letzteren auf das Monoformin verseifend und es bildet sich wieder Glyzerin und Ameisensäure zurück. Letztere destilliert über; die Oxalsäure zerfällt wieder in Ameisensäure und der Prozeß geht aufs neue vor sich. Er besitzt technische Wichtigkeit, da auf diese Weise Ameisensäure erzeugt wird.

Benzoësäureester.

Läßt man Benzoylchlorid auf Glyzerin in Gegenwart von wenig Alkalien einwirken, so entstehen Glyzerinbenzoate.[1])

[1]) Fresenius (Zeitschr. f. anal. Chemie Bd. 27, S. 519).

Halogenhydrine.

Die Halogenwasserstoffsäuren wirken vollständig nur ein, wenn sie in konzentriertem Zustande zur Anwendung gelangen und bilden dann mit dem Glyzerin Ester, welche auch als Substitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe aufgefaßt werden können. Diese Ester, welche übrigens auch mittels Halogen und Phosphor dargestellt werden können, werden Hydrine genannt und sind deshalb wichtig, weil sie zur Synthese der Fettelemente herangezogen worden sind.

Je nach den Mengen, welche zur Einwirkung gelangen, fallen die Endprodukte verschieden aus.

Läßt man ein Molekül Halogenwasserstoffsäure in konzentriertem Zustande auf Glyzerin einwirken, so entstehen α-Monohalogenhydrine:

$$\begin{array}{l} CH_2R \\ | \\ CH\,OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

Z. B. α-Mono-Chlorhydrin Sdp. (18 mm) 139° C.; α-Monobromhydrin Sdp. (10 mm) 180° C.

Wirken zwei Moleküle Halogenwasserstoffsäure auf ein Molekül Glyzerin so entstehen $\alpha\alpha$-Dihalogenhydrine.

Der Eintritt des Halogenatoms erfolgt stets in α-Stellung.

$$\begin{array}{l} CH_2R \\ | \\ CH\,OH \\ | \\ CH_2R \end{array}$$

α-Dichlorhydrin Sdp. (760 mm) 174° C.; α-Dijodhydrin Smp. — 15° C.

Läßt man auf Dihalogenhydrine Phosphorpentahalogen einwirken, so bilden sich Trihalogenhydrine

$$CH_2R\,.\,CH\,R\,.\,CH_2R.$$

Die bei der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure und des Jodphosphors entstehenden Produkte sind je nach den Reaktionsbedingungen verschieden.

Wasserfreies Glyzerin gibt mit Jod und Phosphor Allyljodid $CH_2 = CH\,.\,CH_2J$. Bei Gegenwart von Wasser bildet sich Propylen $CH_3CH = CH_2$ und Isopropyljodid. Ist jedoch Jodwasserstoffsäure im Überschusse vorhanden, so wird auch das Propylen

in Isopropyljodid übergeführt. Zeisel und Fanto[1]) haben die Bedingungen, unter denen nur Isopropyljodid gebildet wird, genau studiert und hierauf eine quantitative Methode der Glyzerinbestimmung begründet.

Salpetrigsäureester.

Läßt man salpetrige Säure (in Gasform) auf Glyzerin einwirken, so entstehen Salpetrigsäureester nach dem Typus

$CH_2ONO . CHONO . CH_2ONO.$

Schwefelsäureester.

Die Schwefelsäureester werden folgendermaßen gebildet:

a) Glyzerinmonoschwefelsäure $CH_2OSO_3H . CHOH . CH_2OH$ entsteht beim Lösen von einem Teil Glyzerin in zwei Teilen Vitriolöl. Die Säure zersetzt sich schon beim Konzentrieren ihrer Lösung.

b) Glyzerindischwefelsäure $CH_2OSO_3H . CHOSO_3H . CH_2OH$ entsteht beim Lösen von Glyzerin in großem Überschusse von Vitriolöl.

c) Glyzerintrischwefelsäure $CH_2OSO_3H . CHOSO_3H . CH_2OSO_3H$ bildet sich, wenn man auf Glyzerin Schwefelsäuremonochlorid $SO_2OH . Cl$ bei 0° C. einwirken läßt. Diese beiden letzteren Verbindungen sind noch unbeständiger als die erste, da sie sich schon mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen. Mit Schwefelsäure destilliert, liefert Glyzerin Akroleïn.

Phosphorsäureester.

Pelouze fand, daß bei der Einwirkung von Phosphorsäure, besser von Phosphorsäureanhydrid auf Glyzerin Glyzerinphosphorsäure $CH_2OPO(OH)_2 . CHOH . CH_2OH$ entsteht. Sie ist nicht beständig, da ihre wässerige Lösung sich leicht in Phosphorsäure und Glyzerin spaltet. Dennoch ist sie von Wichtigkeit, weil Sotnischewsky nachwies, daß der normale Menschenharn sie in geringer Menge enthält; ferner, weil sie auch beim Kochen von Lezithin mit Barytwasser auftritt. Die Gegenwart von Phosphorpentoxyd bei der Destillation bewirkt Entwicklung von Akroleïn.

Salpetersäureester.

Mit Salpetersäure bildet Glyzerin drei Reihen von Estern

$CH_2OH . CHOH . CH_2ONO_2$, $CH_2OH . CHONO_2 . CH_2ONO_2$ und $CH_2ONO_2 . CHONO_2 . CH_2ONO_2$.

[1]) Zeitschr. für das landwirtsch. Versuchswesen in Österr. Bd. V, S. 529.

Der vollständig nitrierte Salpetersäureglyzerinester ist das sogenannte Nitroglyzerin.

Während das Mononitrat beim Lösen des Glyzerins in verdünnter Salpetersäure entsteht, führt die Behandlung mit Salpeterschwefelsäure direkt zum Trinitrat. Diese Verbindung, von Sobrero[1]) entdeckt und von Williamson[2]) eingehend studiert, ist von eminenter Bedeutung für die Sprengmittelindustrie geworden, welche das Hauptabsatzgebiet für Glyzerin bildet.

Die präparative Herstellung des Nitroglyzerins erfolgt derart, daß man etwa 100 Teile Glyzerin in 3 Teilen Schwefelsäure von 66° Bé löst und sodann die Lösung in ein gekühltes Gemisch von 300 Teile Schwefelsäure (66°) und 280 Teile Salpetersäure (48° Bé) einträgt. Oder man trägt Glyzerin tropfenweise in ein gut gekühltes Gemisch gleicher Teile Salpetersäure und Schwefelsäure so lange ein, bis das Glyzerin nicht mehr gelöst wird. Sodann gießt man in kaltes Wasser, wobei das Nitroglyzerin als schweres Öl zu Boden sinkt. Man wäscht es wiederholt mit Sodalösung und Wasser und trocknet schließlich über Schwefelsäure, mittels Chlorcalcium oder vorsichtig bei 30—40° C.

Das Nitroglyzerin stellt ein blaßgelbes Öl von der Dichte 1·6144 (bei 4° C.) und 1·600 (bei 15° C.) vor. Es kristallisiert erst bei —20° C. in langen Nadeln und siedet unter 15 mm Druck bei 160° C. In absolutem Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Phenol ist es leicht, in Wasser und Glyzerin sehr schwer löslich. Auf die Zunge gebracht, schmeckt es süß und brennend, zugleich gewürzhaft.

Das Nitroglyzerin ist in reinem Zustande sehr beständig; haften ihm aber noch Spuren der Nitrierungssäuren an, so zersetzt es sich sehr leicht, aber langsam unter Bildung von Salpetersäure, Oxalsäure und Glyzerinsäure. Eingeatmet oder injiziert wirkt es in größeren Dosen stark giftig, in kleinen Dosen hingegen nicht.

Besonders charakteristisch ist seine von De Vry entdeckte Explosionsfähigkeit. Während Nitroglyzerin in absolutem Alkohol oder Aceton gelöst nicht explosiv ist, zersetzt es sich durch Stoß oder Schlag (insbesondere leicht im kristallisierten Zustande) oder beim Erhitzen auf 257° C. unter heftigen Explosionswirkungen.

Bei der Herstellung des Nitroglyzerins muß sorgfältig darauf geachtet werden, daß die Reagentien gut gekühlt sind und die Reaktionstemperatur nicht zu sehr steigt, da bei der Explosibilität des Glyzerins sonst enormes Unglück entstehen kann.

[1]) Ann. Bd. 64, S. 398.
[2]) Ann. Bd. 92, S. 305.



Im großen werden zirka 200 kg Nitroglyzerin auf einmal hergestellt, indem man das Glyzerin von 31° Bé in großen Bleigefäßen mit Salpeterschwefelsäure mischt (100 kg dest. Glyzerin. 450 kg Schwefelsäure, 250 kg Salpetersäure). Im Bleigefäße selbst liegen bleierne Kühlschlangen, durch die beständig kaltes Wasser fließt; die Mischung erfolgt mittels gepreßter, am Boden des Gefäßes einströmender Luft. Man vermeidet sorgfältig, die Temperatur über 30° C. steigen zu lassen.

Nobel fand, daß das Nitroglyzerin, von Infusorienerde, welche das Dreifache ihres Gewichtes davon aufzunehmen vermag, aufgesaugt, nicht mehr durch Schlag oder Stoß, sondern nur durch Knallquecksilber zu explodieren vermag. Diese Masse, das Dynamit wird, in Patronen eingefüllt, hauptsächlich als Sprengpulver verwendet. Die Patronen brennen für sich ruhig ab und wirken nur durch Vermittlung von Knallquecksilberhütchen brisant. Löst man 7—8 Teile Schießbaumwolle in 100 Teilen Nitroglyzerin, so bildet sich beim Erkalten die sog. Sprenggelatine, welche an Wirkung trotz der geringeren Gefährlichkeit das Dynamit übertrifft.

Arsenigsäureester.

1 Molekül arsenige Säure mit 2 Molekülen Glyzerin auf 250° C. erhitzt, liefert eine weiche, hygroskopische Masse, welche auch in Glyzerin und Alkohol löslich ist. Dieser Körper stellt den Glyzerinester der arsenigen Säure vor.

$$\begin{matrix} CH_2O \\ | \\ CHO \\ | \\ CH_2O \end{matrix} \Big> As$$

Er schmilzt bei ungefähr 50° C. und zersetzt sich oberhalb 250° C. Das Präparat ist technisch wichtig, da es in der Kattundruckerei verwendet wird.

Borsäureester.

Schiff und Bechi erhitzten Glyzerin mit Borsäureanhydrid. Es bildete sich eine glasige, gelbe, hygroskopische Masse, welche durch warmes Wasser leicht in Borsäure und Glyzerin zerlegt wird, bei Gegenwart von Alkohol aber beständig ist. Sie stellt zweifellos den Ester der Borsäure vor:

$$\begin{matrix} CH_2O \\ | \\ CHO \\ | \\ CH_2O \end{matrix} \Big> B$$

Einwirkung von schmelzenden Alkalien.

Schmelzen mit Ätzkali bewirkt, daß das Glyzerin unter Wasserstoffentwicklung in Essigsäure und Ameisensäure gespalten wird. (Dumas, Stas.)

$$CH_2OH.CHOH.CH_2OH + 2KOH = CH_3COOK + HCOOK + 2H_2 + H_2O.$$

Redtenbacher konstatierte, daß sich vorerst Akrylsäure $CH_2:CH.COOH$, Herter, daß sich auch Milchsäure CH_2OHCH_2COOH hierbei bilde.

Einwirkung von Zinkstaub.

Wird Glyzerin mit Zinkstaub erhitzt, so entsteht Akroleïn, Allylalkohol, Propylen und ein Alkohol $C_6H_{10}O$. Schulze destillierte Glyzerin mit Zinkstaub und Kalk und erhielt hierbei hauptsächlich Aceton und Isophoron $C_9H_{14}O$.

Elektrolyse des Glyzerins.

Renard[1]) hat eine mit Schwefelsäure angesäuerte Glyzerinlösung der Elektrolyse unterworfen und dabei Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Glyzerinsäure, Trioxymethylen und polymeres Trioxymethylen erhalten. Teilweise anders verlief die Zersetzung, als Bartoli und Papasogli den gleichen Versuch unternahmen. Sie erhielten Ameisensäure, Glyzerinsäure und Trioxymethylen.

Einwirkung von Hefepilzen.

Eine wässerige Lösung von Glyzerin geht nach einigen Monaten infolge der Einwirkung von Hefepilzen in Propionsäure über. Nach Roos zeigt ganz reines Glyzerin dieses Verhalten nicht. — Läßt man eine wässerige Glyzerinlösung längere Zeit mit faulenden organischen Substanzen in Berührung, so entwickelt sich unter dem Einfluß von Hefepilzen Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure und Kapronsäure, daneben Alkohol und Homologe[2]), Kohlensäure, Wasserstoff, Stickstoff und Trimethylenglykol. Fitz[3]) beobachtete, daß eine 32⁰/₀ige Glyzerinlösung durch Schizomyzeten in Gärung versetzt werden kann, welche hauptsächlich Normalbutylalkohol, wenig Äthylalkohol und Normalpropylalkohol liefert. (Andere Spaltpilze wieder bewirken das Auftreten von Bernsteinsäure und Isophoron neben diesen Produkten.) Eine

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 15, S. 64.
[2]) Berthelot (Ann. chim. Bd. 3, S. 50 u. 346); Béchamp (Zeitschr. f. Chem. 1869, S. 664).
[3]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 9, S. 1348.



wässerige Glyzerinlösung mit entsprechenden Nährsalzen und Calciumkarbonat versetzt lieferte unter dem Einflusse des Bacillus butyricus 3·4% Trimethylenglykol, 1·7% Milchsäure, 17·4% Buttersäure und 8·1% Butylalkohol.

Glyzerate.

Infolge der Anhäufung von Hydroxylgruppen nehmen die Hydroxylwasserstoffe des Glyzerins sauren Charakter an und sind daher imstande, mit Basen salzartige Verbindungen einzugehen. Diese Metallverbindungen heißen Glyzerate. Sie entstehen:

1. wenn man zu Alkalialkoholat Glyzerin hinzufügt. Es bildet sich das Glyzerat, welches den Alkohol als Kristallalkohol behält.

2. wenn man ein Erdalkalioxyd mit Glyzerin erwärmt und abkühlt, sobald eine heftige Reaktion auftritt.

3. Das Bleiglyzerat entsteht schon durch Vermischen einer heißen Lösung von Bleizucker mit Glyzerin und Kalihydrat oder indem man direkt Bleioxydhydrat in Glyzerin einträgt.

Diese Verbindungen sind nicht beständig. Zum Teil äußerst hygroskopisch, werden sie durchweg schon durch Wasser hydrolisiert.

Es sind folgende Glyzerate beschrieben worden:

Mononatriumglyzerat $C_3H_7O_3Na \,.\, C_2H_6O$, rhombische Kristalle.
Dinatriumglyzerat $C_3H_6O_3Na_2$, kristallinische Masse.
Monokaliumglyzerat $C_3H_7O_3K \,.\, C_2H_6O$, große Kristalle.
Dikaliumglyzerat $C_3H_6O_3K_2$, kleinkristallinisch.
Calciumglyzerat $C_3H_6O_3Ca$, kristallinisches Pulver.
Baryumglyzerat $C_3H_6O_3Ba$, hygroskopisches Pulver.
Bleiglyzerat $C_3H_6O_3Pb$.
Bleiglyzerat $(C_3H_5O_3)_2Pb_3$ u. basisches Bleiglyzerat $4\,PbC_3H_6O_3 \,.\, PbO$.
Diglyzerinnatriummanganit $(C_3H_5O_3)_2Na_2Mn$, blaßgelbe Masse.
Natriumkuproglyzerat $C_3H_5O_3Na \,.\, Cu \,:\, 6\,H_2O$ $(3\,H_2O)$, blaue Kristalle.
Lithiumkuproglyzerat $C_3H_5O_3Li \,.\, Cu \,.\, 6\,H_2O$.
Diglyzerinstrontiummanganit $(C_3H_5O_3)_2\,Sr \,.\, Mn$.

Konstitution des Glyzerins.

Das Glyzerin wurde von Scheele im Jahre 1779 gelegentlich der Gewinnung eines Bleipflasters aus Olivenöl entdeckt, seine Eigenschaften insbesondere durch Chevreul und Pelouze aufgeklärt. Schon Würtz beschäftigte sich mit seiner Konstitution. Er setzte Tribromhydrin mit Silberacetat in Triacetin und Bromsilber um. Triacetin wurde durch Barythydrat in Baryumacetat und Glyzerin zerlegt. Später nahmen Berthelot und Luca die Studien des

Glyzerin wieder auf. Die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Glyzerin öffnete bereits den Einblick in die Konstitution. Ganz sichergestellt wurde dieselbe durch die Synthese von Friedel und Silva.

Die Konstitution des Glyzerins geht hervor:

1. Aus der Synthese mittels Tribromhydrins nach Würtz[1])

$$\begin{array}{lclcl} CH_2Br & & CH_2C_2H_3O_2 & & CH_2OH \\ | & & | & & | \\ CHBr & \longrightarrow & CHC_2H_3O_2 & \longrightarrow & CHOH \\ | & & | & & | \\ CH_2Br & & CH_2C_2H_3O_2 & & CH_2OH \end{array}$$

2. Aus der Überführung in Glyzerinsäure und Tartronsäure

$$\begin{array}{lclcl} CH_2OH & & COOH & & COOH \\ | & & | & & | \\ CHOH & \longrightarrow & CHOH & \longrightarrow & CHOH \\ | & & | & & | \\ CH_2OH & & CH_2OH & & COOH \\ & & \text{Glyzerinsäure} & & \text{Tartronsäure} \end{array}$$

3. Aus der Synthese von Friedel und Silva.[2]) Sie gingen vom Aceton aus und führten dieses sukzessive in Glyzerin über. Aceton wurde durch Reduktion in Isopropylalkohol übergeführt und hieraus durch Wasserentziehung Propylen gewonnen. Aus Propylen wurde durch Chloraddition Propylenchlorid hergestellt und aus diesem mittels Chlorjod Trichlorhydrin. Erhitzt man Trichlorhydrin mit Wasser auf 160° C., so geht es in Glyzerin über. Der ganze synthetische Aufbau kann folgendermaßen versinnlicht werden.

$$\begin{array}{lclclclclclcl} CH_3 & & CH_3 & & CH_3 & & CH_2 & & CH_2Cl & & CH_2Cl & & CH_2OH \\ | & & | & & | & & \| & & | & & | & & | \\ COOH & \rightarrow & CO & \rightarrow & CHOH & \rightarrow & CH & \rightarrow & CHCl & \rightarrow & CHCl & \rightarrow & CH.OH \\ & & | & & | & & | & & | & & | & & | \\ & & CH_3 & & CH_3 & & CH_3 & & CH_3 & & CH_2Cl & & CH_2OH \\ \text{Essigsäure} & & \text{Aceton} & & \text{Isopropyl-} & & \text{Propylen} & & \text{Propylen-} & & \text{Trichlorhydrin} & & \text{Glyzerin} \\ & & & & \text{alkohol} & & & & \text{chlorid} & & & & \end{array}$$

Da Essigsäure aus den Elementen selbst aufgebaut werden kann, z. B. mittels Acetylen, so ist der Aufbau des Glyzerins streng synthetisch möglich.

---

[1]) Ann. Bd. 102, S. 339.
[2]) Bull. de la Soc. chim. Bd. 20, S. 98.

Alkohole der Benzolreihe.

Bei der Untersuchung des sogenannten nicht verseifbaren Anteiles verschiedener Fette wurden Alkohole aufgefunden, welche genetisch sich nahe stehen und durch ihr Verhalten im Vereine mit ihrer elementaren Zusammensetzung in die Reihe der aromatischen Alkohole verwiesen werden. Während in Fetten aus dem animalischen Organismus von den hierher gehörigen Alkoholen bisher nur Cholesterin und Isocholesterin isoliert wurden, besitzen die Pflanzen Benzolalkohole, welche in die Reihe der Phytosterine zusammengefaßt von den Cholesterinen in manchem Verhalten abweichen.

Die Natur der Cholesterine ist noch nicht genügend aufgeklärt.

Cholesterin.

$C_{25}H_{41}OH$, $C_{26}H_{44}OH$, $C_{27}H_{45}OH$

(Die Formel ist nicht sicher festgestellt).

Smp. = 148·5° C. Sdp. im Vak. über 360° C.

Dichte 1·067. Linksdrehend: in äther. Lös. $[\alpha]_D$ — 31·12°;

Molekularbrechungsvermögen 200·88.

Cholesterin kommt in den verschiedensten Organen des animalischen Organismus sehr häufig vor. So ist es z. B. ein wesentlicher Bestandteil der Gallensteine, daher auch im Sekrete der Gallen vorhanden; ferner wurde es im Gehirn, im Blute, in der Milch, der Milz, im Darmkanal von Vögeln und Säugetieren gefunden, gelegentlich auch in Fischeiern und in den Exkrementen von Vögeln und Reptilien. In reichlicher Menge ist es im Wollfett an Fettsäuren verestert enthalten.

Darstellung. Je nach dem Ausgangsmaterial, welches vorliegt, kann man auf verschiedene Weise das Cholesterin herstellen, und zwar entweder, indem man gepulverte Gallensteine mit Alkohol oder Benzol extrahiert oder indem man Gehirnmasse nach dem Waschen durch Alkohol mit Äther extrahiert. Zweckmäßig wird das Gehirn erst durch Mischen mit Gips entwässert. Behufs Reinigung wird das Cholesterin mit alkoholischer Kalilauge behandelt, sodann aus Alkohol und Äther umkristallisiert.

Es kristallisiert aus wasserhaltigem, heißem Alkohol, oder aus Äther in monoklinen Tafeln, welche ein Molekül Kristallwasser enthalten, das beim Trocknen über Schwefelsäure oder beim Erhitzen auf 100^0 C. verloren geht. In Wasser ist Cholesterin unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter hingegen in heißem, von welchem 5·55 Teile (Dichte 0·82) genügen, um 1 Teil Cholesterin zu lösen. Die ätherischen Lösungsmittel, sowie Schwefelkohlenstoff lösen es leicht.

Bei vorsichtigem Destillieren, selbst unter gewöhnlichem Drucke, destilliert Cholesterin unzersetzt. Bei hoher Temperatur, sowie unter Druck, zerfällt es unter Bildung von Kohlenwasserstoffen.[1])

Die Konstitution des Cholesterins ist in keiner Weise festgestellt. Von den Reaktionen, welche Andeutungen hierzu enthalten, seien folgende hervorgehoben: Durch Phosphorpentachlorid wird Cholesterylchlorid $C_{26}H_{43}Cl$ gebildet[2]), beim Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung von Cholesterin entsteht ein Chlorid $C_{27}H_{46}O_2Cl_2 + H_2O$ (Mauthner und Suida).[3]) Es bildet ferner ein Acetat (Smp. 113^0 C.), ein Propionat (Smp. 98^0 C.), ein Butyrat und ein Stearat; mithin ist es ein Alkohol.

Mit Brom entsteht Cholesterinbromid $C_{26}H_{44}OBr_2$; somit ist eine Äthylenbindung vorhanden. Ferner entsteht aus dem Chlorid durch Einwirkung von Nitrosylchlorid ein Produkt $C_{54}H_{89}Cl_4N_3O_8$ (Mauthner und Suida).[4])

Bei der Oxydation durch Kaliumpermanganat in Eisessiglösung entstehen Cholestensäure $C_{25}H_{40}O_4$, Oxycholestensäure $C_{25}H_{40}O_5$, Dioxycholestensäure $C_{25}H_{40}O_6$ und Trioxycholesterin $C_{25}H_{42}O_3$. Salpetersäure oxydiert zu Cholesterinsäure $C_{12}H_{16}O_7$, Jodwasserstoffsäure reduziert zu Kohlenwasserstoffen.

---

[1]) Hautz (Ann. Bd. 76, S. 366).
[2]) Plauer (Ann. Bd. 118, S. 26).
[3]) Monatshefte f. Chemie Bd. 15, S. 101.
[4]) Monatshefte für Chemie Bd. 15, S. 107.

Isocholesterin.

$C_{26}H_{43}OH$.

Smp. 137—138° C.

Optisch aktiv, $[\alpha]_D + 60^0$.

Schulze fand im Wollfette neben Cholesterin Isocholesterin.[1])

Darstellung. Wenn Wollfett mit kaltem Alkohol behandelt wird, löst sich nur Cholesterin. Der Rückstand wird zunächst mit alkoholischer Kalilauge verseift (durch Erhitzen im Autoklaven auf 100° C.). Hierauf läßt man den Alkohol verdunsten und versetzt mit Wasser. Die fettsauren Alkalisalze lösen sich, Isocholesterin und die aliphatischen Alkohole bleiben ungelöst, können daher mit Äther aus der Seifenlösung extrahiert werden. Nunmehr wird der Äther abdestilliert; im Rückstande bleibt Isocholesterin neben etwas Cholesterin. Man verwandelt durch Erhitzen mit Benzoësäure in die Benzoësäureester und kristallisiert diese aus Äther um. Cholesterinbenzoësäureester kristallisiert in Tafeln, Isocholesterinbenzoësäureester in Nadeln. Beide Isomere können durch Schlämmen mit Wasser voneinander getrennt werden. Ist dies geschehen, so ergibt die Verseifung des Isocholesterinesters mit Kalihydrat Isocholesterin.

Isocholesterin löst sich leicht in Äther, schwer in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol und in Eisessig. Aus heißem Alkohol gesteht es zu Gallerte. Aus Eisessig kristallisiert es in losen Kristallen, welche Essigsäure gebunden enthalten. — Isocholesterin bildet ein Chlorid, ein Acetat und ein Stearat.

Phytosterin.

$C_{26}H_{43}OH$.

Smp. 132—133° C.

Optisch aktiv, $[\alpha]_D - 34{\cdot}2^0$ (in Chloroform).

Während Cholesterin und Isocholesterin bisher nur aus animalischen Produkten isoliert wurden, kommt in den Pflanzen ein diesen Produkten nahestehendes Isomeres, das Phytosterin, vor. Benecke[2]) fand es im Samen der Erbsen, Bohnen und Mandeln, Ritthausen[3]) im Weizenkleber, Hoppe[4]) im Mais, Hesse[5]) in der Kalabarbohne, Paschkis im Colchicussamen.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie [2], Bd. 7, S. 163.
[2]) Ann. Bd. 122, S. 289.
[3]) Jahresber. 1863, S. 544.
[4]) Jahresber. 1866, S. 698.
[5]) Ann. Bd. 192, S. 175.

Darstellung. Hesse gibt folgende Methode zur Isolierung an: Man extrahiert Saaterbsen mit Ligroïn und destilliert das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird aus Alkohol umkristallisiert.

Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich wie beim Cholesterin und Isocholesterin.

Charakteristisch für Phytosterin ist, daß es immer in Nadeln kristallisiert, aus verdünntem Alkohol kristallwasserhaltig. Hingegen stellen die Cholesterinkristalle durchaus Blättchen vor.

Phytosterin bildet ein Acetat (Smp. 125·6—137° C.), ein Propionat (Smp. 106—117·3° C.), ein Butyrat (Smp. 68—90·6° C.) und ein Benzoat (Smp. 145·3—148·4° C.).

Sitosterin.

$C_{27}H_{48}OH + H_2O$.

Smp. 137·5° C.

Optisch aktiv, $[\alpha]_D - 26{\cdot}55^0$.

Mauthner und Paschkis[1]) stellten aus den Müllereiabfällen das Sitosterin folgendermaßen her:

Aus den Getreidekeimen wurde durch Äther das Fett extrahiert, dieses verseift und die Seifenlösung durch Chlorcalcium gefällt. Aus der Kalkseife wurde durch Extraktion mittels Aceton das rohe Sitosterin gewonnen. Um es rein zu erhalten, mußte es noch von beigemengten Kalkseifen mittels Salzsäure, hernach mit Kalilauge, befreit werden. Hierauf konnte es aus Methylalkohol umkristallisiert werden. Das Sitosterin kristallisiert aus verdünntem Alkohol in kristallwasserhaltigen Blättchen, aus Äther kristallwasserfrei; es ist leicht löslich in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und heißem Alkohol, schwer in kaltem.

Sitosterin addiert 2 Atome Brom, enthält somit eine Äthylenbindung, es bildet ferner ein Acetat (Smp. 127° C.), ein Propionat (Smp. 108·5° C.), ein Benzoat (Smp. 145—145·5° C.), ferner ein Chlorid (Smp. 87·5° C.), muß also ein Alkohol sein. Bei der Reduktion mit Natrium und Amylalkohol wurde ein Kohlenwasserstoff Sitosten erhalten (Burian.[2])

---

[1]) Monatshefte f. Chemie 1897, S. 552.
[2]) Monatshefte f. Chemie 1897, S. 566.

Parasitosterin.

$C_{27}H_{43}OH$.

Smp. 127·5° C.

Optisch aktiv, $[\alpha]_D - 20 \cdot 8^0$.

Aus den vereinigten Mutterlaugen bei der Darstellung des Sitosterins von Burian erhalten.[1])

Es addiert 2 Atome Brom und bildet ein Acetat (Smp. 115 bis 120° C.).

Anthesterin.

$C_{28}H_{47}OH$ oder $C_{29}H_{49}OH$.

Smp. 221—223° C.

Optisch aktiv.

Klobb[2]) hat aus den Blütenbüscheln der römischen Kamille (Anthemis nobilis) ein Phytosterin gewonnen, welches sich von dem gewöhnlichen Phytosterin durch seine Farbenreaktion, sowie dadurch unterscheidet, daß es Brom nicht addiert. Das Anthesterin wird gewonnen, indem man die Blüten 15—20 Tage mit Petroläther bei 35—37° C. mazeriert. Das rohe Anthesterin schmilzt bei 180—190° C. Um es rein zu gewinnen, führt man es mit Benzoylchlorid in das Benzoat über, welches in Äther unlöslich ist und daher in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff gelöst wird. Aus diesem Lösungsmittel wird es durch absoluten Alkohol gefällt und mit überschüssigem, alkoholischen Kali verseift. Das nunmehr isolierte Anthesterin wird aus siedendem Alkohol oder Alkoholbenzol umkristallisiert.

Die bisher beschriebenen Benzolalkohole sind durch ihre optische Aktivität gekennzeichnet.

Betasterin.

$C_{26}H_{43}OH$.

Im Fette der Zuckerrübe ist ein Cholesterin enthalten, welches die Polarisationsebene nicht dreht und Farbenreaktionen zeigt, die von den der bekannten Cholesterine abweichen. Daher hat ihm sein Entdecker Rümpler einen eigenen Namen, Betasterin, beigelegt.[3]) Um diesen Alkohol zu gewinnen, wird Rübenbrei mit Ammoniumsulfat behandelt, hierauf mit Wasser ausgewaschen, bei niedriger Temperatur getrocknet und mit Alkohol und darauf-

[1]) Monatshefte f. Chemie 1897, S. 566.

[2]) Chem.-Ztg. Repertor. 1903, S. 3.

[3]) Ber. der Deutsch. chem. Ges. 1903, S. 975.

folgend mit Äther extrahiert. Nach dem Verjagen des Äthers wird das zurückgebliebene Fett mit dem in Alkohol gelösten vereinigt und durch Kalihydrat verseift. Die Seifenlösung wird mit Äther ausgeschüttelt, der Rückstand abermals verseift, hierauf wieder mit Äther ausgeschüttelt und der nunmehrige Rückstand mit Wasser gewaschen.

Aus Alkohol-Äther kristallisiert das Betasterin in sternförmig angeordneten Nadeln.

Arnesterin.

$C_{28}H_{45}OH$.

Smp. 249—250° C.

Optisch aktiv, $[\alpha]_D$ (15° C.) + 62·8° in 1·26 %iger Acetonlösung.

Das Arnesterin stellt das Phytosterin der Arnica montana vor. Es wurde von Klobb daraus isoliert, indem er die Blüten von Arnica montana zweimal 14 Tage lang mit Petroläther digerierte. Nach dem Abdestillieren des letzteren wurde der Rückstand in Aceton gelöst, aus welchem die vorhandenen Kohlenwasserstoffe auskristallisierten. Nach deren Entfernung wurde das Aceton abdestilliert, der Rückstand mit alkoholischer Kalilauge verseift, die Seife getrocknet, in Wasser gelöst und das Alkali mittels Kohlensäure neutralisiert. Nunmehr wurde die Lösung mit Äther extrahiert und daraus das rohe Arnesterin auskristallisiert. Um es zu reinigen, wurde es erst aus Aceton und schließlich aus Alkoholbenzol umkristallisiert. Die gut ausgebildeten Kristalle enthalten ein Molekül Kristallalkohol, welcher beim Erwärmen auf 115—120° C. verloren wird. Die Substanz zeigt hierauf den Schmelzpunkt 249—250° C.[1])

Das Arnesterin zeigt die Reaktionen des Phytosterins.

Ferner wurden noch gefunden:

Paracholesterin $C_{26}H_{43}OH + H_2O$ oder $C_{26}H_{45}OH + H_2O$ im Schleimpilze.

Ergosterin $C_{26}H_{45}OH + H_2O$ im Mutterkorn, Smp. 154° C.

Homocholesterin $C_{28}H_{47}OH$ in den Blättchen von Chrysanthemum cinerariae folium, Smp. 183° C.

Caulosterin $C_{26}H_{43}OH + H_2O$ in den Keimlingen der gelben Lupinen, Smp. 158—159° C.

Die Unterscheidung dieser Alkohole voneinander und von Cholesterin respektive Isocholesterin ist noch nicht vollständig ausgearbeitet.

[1]) Comptes rendues Bd. 138, S. 763.



Fettelemente (Glyzeride).

Die Glyzeride, die Ester des Glyzerins, sind die wesentlichen Bestandteile der Fette und deren ersten Abbauprodukte. In den Fetten sind ursprünglich nur Triglyzeride und zwar einsäurige und mehrsäurige vorhanden.

Fettelemente sind demnach durch folgende allgemeine Formeln charakterisiert.

$C_3H_5O_3R'_3$	$C_3H_5O_3R'R''_2$	$C_3H_5O_3R'R''R'''$
einsäuriges Triglyzerid	zweisäuriges Triglyzerid	dreisäuriges Triglyzerid

Bei der Hydrolyse jedoch erscheinen zweifellos auch Mono- und Diglyzeride als erste Abbauprodukte, welchen die Formel zukommt:

$C_3H_5(OH)_2OR'$	$C_3H_5OH(OR'')_2$ und $C_3H_5OHOR'OR''$
Monoglyzerid	Diglyzeride

Die Glyzeride sind nicht nur aus Naturprodukten isoliert, sondern größtenteils auch synthetisch hergestellt worden.

Ihre charakteristischen Eigenschaften werden durch ihre Fettsäuren bedingt. Die Dichte der Glyzeride ist geringer als diejenige des Wassers. Sie fühlen sich fettig an und besitzen dem Wasser gegenüber keine große Resistenz. Je niedriger das Molekulargewicht der veresterten Fettsäure ist, um so leichter ist das Glyzerid hydrolysierbar. Die niederen Glyzeride sind mit Wasserdämpfen flüchtig, die höheren nicht mehr. Ebenso lassen sich die niederen Glyzeride der Destillation unter gewöhnlichem Drucke unterwerfen, die höheren zersetzen sich auch bei geringem Drucke. Selbst im absoluten Vakuum ist beispielsweise Tripalmitinsäureglyzerid nicht mehr destillierbar.

Verhalten gegen Reagentien.

Das Verhalten der Glyzeride gegen Reagentien ist einerseits durch die Eigenschaften der darin enthaltenen Fettsäuren bedingt, andererseits davon abhängig, mit welcher Leichtigkeit sich die

Glyzeride hydrolisieren lassen. Da aber agressive Reagentien nicht ohne hydrolytische Wirkung sind, so stellen die Produkte der Reaktion häufig eine Resultierende der Einzelwirkungen vor.

Schmelzpunkt.

Beim Schmelzen zeigen die Triglyzeride verschiedenes Verhalten, je nachdem sie im frisch kristallisierten oder im geschmolzenen Zustande in das Kapillarröhrchen gebracht werden Sie zeigen jedoch nicht nur diesen Unterschied; es scheint vielmehr häufig, daß sie zweimal schmelzen, indem die Substanzen einmal geschmolzen, wieder zu erstarren scheinen um ein zweites Mal zu schmelzen. Diese Erscheinungen treten nicht immer auf. Sie kommen häufig vor, sind aber von Zufälligkeiten (z. B. der Weite des Schmelzröhrchens) abhängig. In Wirklichkeit haben auch die Triglyzeride nur einen Schmelzpunkt.

Guth erklärt diesen Zustand auf folgende Weise:[1]) Wenn die Substanz geschmolzen ist und rasch erstarrt, befindet sie sich in einem metastabilen Zustande, wie etwa unterkühlte Lösungen. Wird sie nun erwärmt, so wird sie durchscheinend, es tritt scheinbar Schmelzen ein, die Temperaturerhöhung ist jedoch Veranlassung dazu, daß der metastabile Zustand in den stabilen übergeht; die hierbei freiwerdende Wärme genügt, um geringe Substanzmengen, wie sie im Kapillarröhrchen vorhanden sind, vollständig zum Schmelzen zu bringen; nun erstarrt die Substanz um beim abermaligen Erreichen des Schmelzpunktes wieder zu schmelzen.

Es bleibe nicht unerwähnt, daß diese und ähnliche Erscheinungen durchaus nicht den Glyzeriden allein eigen sind. So z. B. hat auch die Chlorstearinsäure frisch kristallisiert den Schmelzpunkt 38—41° C. und nach dem Schmelzen den Schmelzpunkt von 20—22° C. Berührt man erstarrte Chlorstearinsäure vom Schmelzpunkte 20—22° C. mit einem Platinspatel, so schmilzt sie an der Berührungsstelle. Diese Fähigkeit verliert sie bei ruhigem Stehen selbst nach 5 Monaten nicht. Hingegen tritt der kristallinische Zustand durch rasches Abkühlen plötzlich ein. Auch im Exsikkator geht sie in den hochschmelzenden Zustand über.

Durch die Annahme eines metastabilen Zustandes, der ja bei allen Fetten bekannt ist, ist die Existenz einer amorphen (resp. mikrokristallinischen) und großkristallinischen Modifikation durchaus nicht ausgeschlossen.

---

[1]) Zeitschr. für Biologie Bd. 44, S. 78—110.



Chemische Synthese der Glyzeride.

Die Bedeutung der Fette für das organische Leben hat schon frühzeitig das Problem ihres künstlichen Aufbaues aufgerollt und dessen teilweise Lösung bewirkt. Berthelot war es, der zuerst verschiedene Glyzeride der Fette darstellte, freilich in der Weise, daß er die aus natürlichen Fetten hervorgegangenen Spaltungsprodukte, die Fettsäuren und das Glyzerin als Bausteine benutzte. Solange aber die letzteren ihrerseits durch die Synthese nicht aufgebaut worden waren, konnte von einer eigentlichen Synthese der Fettelemente nicht gesprochen werden. Auch heute noch sind nicht alle Fettsäuren synthetisch darstellbar, wenngleich die durchgeführte Synthese des Glyzerins und diejenige vieler aliphatischer Fettsäuren jeden Zweifel an der Möglichkeit der vollständigen Fettsynthese ausschließt.

Die Methode, welcher sich Berthelot[1]) bediente, bestand darin, daß er die Fettsäuren mit den berechneten Mengen Glyzerin im zugeschmolzenen Rohre auf zirka 200° C. erhitzte. Der Prozeß verlief nicht exakt, da sich stets neben den gewollten Estern auch andere Ester bildeten, wenngleich Berthelot den Aufbau stufenförmig vom Monoglyzerid zum Diglyzerid und dann erst zum Triglyzerid zu bewerkstelligen suchte. Hundeshagen hat die Methode teilweise verbessert, im wesentlichen sich aber ebenfalls ihrer bedient. Romburgh und später Guth haben zur Synthese die Chlorhydrine benutzt und hierdurch die Stellung der Fettsäure im Glyzerinmolekül erzwungen.

Sie erhitzen zu diesem Zwecke ein Halogenhydrin mit dem feingepulverten Natronsalz der Fettsäuren in berechneter Menge, z. B.:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2Cl \end{array} + Na\,OOC \,.\, C_n\,H_{2n+r} = \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH\,.\,OH \\ | \\ CH_2OOC\,.\,C_n\,H_{2n+r} \end{array} + NaCl$$

Es entsteht Chlornatrium, welches sich am Boden des Gefäßes sammelt. Das neuentstandene Glyzerid wird in Äther aufgenommen und aus geeigneten Lösungsmitteln umkristallisiert. Durch die Wahl des Halogenhydrins, welches ein α, β-Monohydrin, ein α-α, α-β-Dihydrin oder ein Trihydrin sein kann, ebenso durch die Wahl der Fettsäuren ist die Darstellung der Strukturisomeren ermöglicht. Freilich ist auch hier die Darstellungsmöglichkeit be-

[1]) Les corps gras d'origine animal, Paris 1815.

grenzt, da es sich gezeigt hat, daß im Molekül selbst während des Erhitzens Umlagerungen stattfinden können.

Hafner und Kreis haben sich dieser Methode mit Erfolg zur Darstellung mancher mehrsäuriger Glyzeride bedient.

Physiologische Synthese der Glyzeride.

In neuester Zeit ist es Pottevin gelungen, auf biochemischem Wege Fettsynthesen durchzuführen.[1]) Es hat sich nämlich gezeigt, daß das Pankreasgewebe ein Ferment enthält, welches durch Einwirkung auf Fettsäuren und Alkohole bei mäßigen Temperaturen beide Körpergruppen zu verestern imstande ist. Die Versuche Pottevins haben ergeben, daß der Aufbau bei dieser Synthese stufenweise durch Mono- und Diglyzeride hindurch erfolgt und ein lediglicher Überschuß des einen oder anderen Körpers die Bildung des Glyzerides beeinflußt. Auch wurde weiterhin festgestellt, daß die Esterifizierung um so besser erfolgte, je schwerer löslich die Fettsäure in dem zu esterifizierenden Alkohol war. So z. B. verestert sich die Stearinsäure im Amylalkohol gut, die niederen Fettsäuren hingegen, welche darin leichter löslich sind (z. B. Essig-, Butter-, Propionsäure) verestern sich nur dann, wenn die Konzentration der amylalkoholischen Lösung eine bestimmte Grenze nicht übersteigt. Auch können gewisse Säuren, z. B. die Milchsäuren, eine hemmende, sogar hindernde Wirkung auf die Veresterung ausüben. Schon 4% Milchsäure wirkten verzögernd auf die Bildung von Amyloleat, 8% verhinderten sie vollständig. Es ist fernerhin bemerkenswert, daß die Veresterung nur bei Abwesenheit von Wasser erfolgt. Bei einem Überschuß von Wasser wirkt das Pankreasferment hydrolytisch spaltend.

Ermittlung der Konstitution.

Im allgemeinen wird die Konstitution der Glyzeride durch die Spaltungsprodukte, welche bei ihrer Hydrolyse auftreten, ermittelt. Allein, da das Glyzerin ein dreiwertiger Alkohol ist und je nach dem Hydroxyl, mit welchem die Fettsäuren verestert sind, insbesondere in mehrsäurigen Glyzeriden, Strukturisomerien auftreten können, sind die Spaltungsprodukte zur völligen Konstitutionsermittlung nicht geeignet. Hier muß die Synthese eingreifen. Aber auch diese fruchtet, selbst wenn sie durchführbar ist, nichts, wenn die Isomeren in allen charakteristischen Eigenschaften nur wenig differieren.

[1]) Compt. rend. Bd. 138, S. 378.



Isolierung der Fettelemente.

Fettelemente, die chemischen Verbindungen, deren Gemische die vorwiegenden Bestandteile der Fette bilden, sind, wie bereits erwähnt, ausschließlich Ester des Glyzerins mit drei Fettsäureresten.

Ihre Isolierung aus natürlichen Fetten stößt auf große Schwierigkeiten, da diese Naturprodukte häufig ein Gemisch homologer Substanzen vorstellen, welche weder durch physikalische Eigenschaften (Löslichkeit, Schmelzpunkt), noch durch charakteristische Reaktionserscheinungen erheblich differieren. So hat man nur die Möglichkeit, durch fraktionierte Kristallisation aus einem geeigneten Lösungsmittel die einzelnen Individuen des Fettes voneinander zu trennen. Sind in einem Fette nur zwei höher schmelzende Triglyzeride neben einem flüssigen Glyzerid vorhanden, so ist die Isolierung leichter durchführbar, als wenn im Fette mehrere Glyzeride nebeneinander vorkommen, welche alle niedrig schmelzen und ziemlich gleiche Löslichkeit besitzen. Dies ist aber insbesondere häufig bei den mehrsäurigen Glyzeriden der Fall. Die Technik der Zerlegung richtet sich ganz nach dem speziellen Falle, welcher nicht immer die Möglichkeit einer einwandfreien Isolierung bietet. Man darf nämlich nicht aus dem Auge verlieren, daß mehrere Isomere nebeneinander vorkommen können, und daß auch die Möglichkeit, ja Wahrscheinlichkeit eutektischer Gemische vorhanden ist.

Krafft hat es versucht, Triglyzeride durch Destillation im Vakuum des Kathodenlichtes zu isolieren. Dies ist ihm aber nur bezüglich des Trilaurins und Trimyristins gelungen. Höher molekulare Glyzeride sind selbst hier einer Zersetzung unterworfen. Freilich ist es in vielen Fällen gelungen, durch Synthese Produkte herzustellen, welche reiner waren, als die aus Naturprodukten isolierten. Da aber auch dieser Weg über Schwierigkeiten führt, so ist dieses Gebiet der Forschung noch keineswegs vollständig erschlossen. Es ist die Frage aufgeworfen worden, ob die aus den Fetten isolierten Individuen tatsächlich primär darin vorhanden sind, oder ob nicht ähnlich, wie dies bei Salzlösungen vorzukommen pflegt, je nach Konzentration der Lösung Umlagerungen stattfinden können, so daß nur unter bestimmten Bedingungen bestimmte Individuen existenzfähig sind. In Lösungen gewöhnlicher Temperatur sind Umlagerungen bisher nicht beobachtet worden; wohl aber bei der Temperatur des Schmelzflusses, die freilich auch nicht übermäßig hoch ist. Wenngleich diese Erwägung nicht direkt von der Hand zu weisen ist, so müssen doch bis zum gegenteiligen

Beweise die bei gelinden Temperaturen isolierten Körper als präexistierend angesehen werden. —

Früher hat man aus der Existenz einer Säure, welche im Fettsäuregemisch eines Fettes festgestellt worden war, durchwegs auf die Präexistenz eines einsäurigen Triglyzerides in diesem Fette geschlossen. Dieser Schluß hat sich zufolge neuerer Untersuchungen in vielen Fällen als nicht richtig erwiesen; vielmehr wurde festgestellt, daß häufiger als man annahm, mehrsäurige Triglyzeride vorhanden seien. Die Existenz vieler in der Literatur verzeichneter, einsäuriger Triglyzeride in der Natur ist daher in Frage gestellt, da durchaus nicht alle aus Fetten isoliert wurden.

Einsäurige Triglyzeride.

A. Der gesättigten Säuren.

Triacetin.

$C_3H_5(C_2H_3O_2)_3$.

Sdp. (760 mm) 258—259° C., (40 mm) 171° C.

Dichte (15° C.) 1·1603 n_D (15° C.) 1·4328.

Triacetin wurde von Chevreul in verschiedenen Fetten entdeckt, später von Schweizer[1]) im Öle des Spindelbaumes nachgewiesen.

Synthetische Darstellung. Es wurde zuerst von Würtz aus Tribromhydrin und Silberacetat hergestellt. Diese Synthese hat lediglich theoretisches Interesse. Praktisch verfährt man am besten, wenn man Glyzerin mit einer überschüssigen Menge Essigsäureanhydrid unter gleichzeitiger Verwendung eines wasserentziehenden Mittels, z. B. Natriumacetat oder Kaliumbisulfat mehrere Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Triacetin ist in Wasser nicht löslich, wird aber durch dasselbe leicht hydrolysiert. Es wurde im großen für Zwecke der Färberei hergestellt.

Tributyrin.

$C_3H_5(C_4H_7O_2)_3$.

Sdp. (760 mm) 285° C. (27 mm) 182—184° C.

Dichte (8° C.) 1·056, (22° C.) 1·052.

Nach Chevreul ist dieses Glyzerid in der Kuhbutter vorhanden.

Synthetische Darstellung: Lebedeff[2]) erhitzte Glyzerin

---

[1]) Jahresber. 1851, S. 444.

[2]) Hoppe-Seyler (Ztschr. f. phys. Ch. Bd. 6, S. 150).

mit 3 Molekülen Buttersäure zirka 60 Stunden lang. Berthelot erhitzte Dibutyrin mit Buttersäure 20 Stunden lang. Tributyrin besitzt bitteren Geschmack.

Triisovalerin.

$C_3H_5(C_5H_9O_2)_3$.

Chevreul fand dieses Glyzerid im Trane des Delphins. Es kommt auch im Meerschweintrane vor. Synthetisch wurde es von Berthelot durch Erhitzen von Diisovalerin mit Isovaleriansäure auf 220° C. hergestellt.

Trilaurin.

$C_3H_5(C_{12}H_{23}O_2)_3$.

Smp. 46·4° C.

Sdp. (abs. Vak.) 260—275° C., Dichte (60° C.) 0·8944, (100° C.) 0·8687; n_D (60° C.) 1·44039.

Das Trilaurin ist ein wichtiger Bestandteil des Lorbeeröles, in dem es Marsson[1]) zuerst auffand; aus diesem Fette stellte es Krafft rein her, indem er es der Destillation im absol. Vakuum unterwarf. In reichlicher Menge ist es auch von Görgey[2]) im Kokosfette, von Stahmer[3]) im Fette der Pichurimbohnen aufgefunden worden.

Trilaurin wurde synthetisch von Scheij[4]) aus Glyzerin und Laurinsäure, von Partheil und von Velsen[5]) aus Tribromhydrin und Silberlaurat hergestellt.

Trimyristin.

$C_3H_5(C_{14}H_{27}O_2)_3$.

Smp. 55° C. und 49° C.

Sdp. (im abs. Vak.) 290—300° C. (Krafft); $[\alpha]_D$ (60° C.) 1·44285.

Von Playfair in der Muskatbutter aufgefunden, läßt sich dieses Glyzerid daraus durch Extraktion isolieren und durch Umkristallisieren reinigen. Krafft[6]) vermochte es rein darzustellen, indem er Muskatbutter im Vakuum des Kathodenlichtes destillierte.

---

[1]) Ann. Bd. 41, S. 330.
[2]) Ann. Bd. 66, Bd. 290.
[3]) Ann. Bd. 53, S. 390.
[4]) Rec. des trad. chim. de Pays bas, 1869.
[5]) Arch. d. Pharm., 1900.
[6]) Ber. d. D. chem. Ges. 1903, S. 4343.

Scheij[1]) stellte es synthetisch durch Erhitzen von Myristinsäure und Glyzerin her.

Tripalmitin.

$C_3H_5(C_{16}H_{31}O_2)_3$.

Smp. 63—65° C. und 45° C.; Erstarrp. 45—47° C.

Dichte (80° C.) 0·8657; n_D(80° C.) 1·43807.

Stenhouse hat Tripalmitin aus Palmöl isoliert, indem er dieses Fett durch Pressung erst von seinem flüssigen Anteile befreite und den festen Anteil durch Auskochen mit Alkohol entsäuerte. Durch Kristallisation aus Äther erhielt er Tripalmitin. Dieses Glyzerid kommt sehr häufig neben Tristearin in festen Fetten vor, in sehr beträchtlicher Menge im Japanwachs und Myrtenwachs. Synthetisch wurde es auf die verschiedenste Weise hergestellt z. B. von Berthelot durch Erhitzen von Dipalmitin mit Palmitinsäure auf 250° C. Chittenden konstatierte seine Entstehung, wenn auch in geringer Menge, schon bei 100° C. beim Erhitzen von Palmitinsäure mit Glyzerin. Guth stellte es aus Tribromhydrin und palmitinsaurem Natron her, Partheil und Velsen aus Tribromhydrin und palmitinsaurem Silber. Es ist in heißem Alkohol leichter löslich, als in kaltem Alkohol, vollständig in heißem Chloroform und den anderen Fettlösungsmitteln; in der Kälte kristallisiert es aus diesen Lösungsmitteln gut.

Tristearin.

$C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_3$.

Smp. 71·6° C. und 55° C.

Dichte (80° C.) 0·8621; n_D(80° C.) 1·43987.

Das Tristearin ist aus vielen Fetten isoliert worden, deren höchst schmelzenden Anteil es gewöhnlich vorstellt. Seine Kenntnis verdankt man Heintz,[2]) welcher jedoch konstatierte, daß das aus Fetten isolierte Tristearin nur überaus schwierig rein gewonnen werden kann. Synthetisch wurde es von Berthelot durch Erhitzen von Distearin mit Stearinsäure, von Scheij aus Glyzerin und Stearinsäure, von Guth aus Dibromhydrin und Stearinsäure hergestellt.

Tristearin ist in heißem Alkohol löslich, in kaltem sehr schwer löslich; auch aus warmen Lösungen von Chloroform, Schwefelkohlenstoff usw. kristallisiert es beim Abkühlen aus.

---

[1]) l. c.

[2]) Jahresber. über d. Fortschr. d. Chem. 1854, S. 447.



Ferner wurden verschiedene Glyzeride auf synthetischem Wege durch Berthelot, Scheij und Guth gewonnen und zwar:

Trikaproïn.

$C_3H_5(C_6H_{11}O_2)_3$.

Smp. —25° C. Erstarrp. —60° C.

Dichte (20° C.) 0·9817, (40° C.) 0·9651, (60° C.) 0·9494;
n_D (20° C.) 1·44265, (40° C.) 1·43502, (60° C.) 1·42715 (Scheij).

Trikaprylin.

$C_3H_5(C_8H_{15}O_2)_3$.

Smp. 8° C. Erstarrp. —15° C.

Dichte (20° C.) 0·9540, (40° C.) 0·9382, (60° C.) 0·9231
n_D (20° C.) 1·44817, (40° C.) 1·44069, (60° C.) 1·43316.

Trikaprin.

$C_3H_5(C_{10}H_{19}O_2)_3$.

Smp. 31·1° C.

Dichte (40° C.) 0·9205, (60° C.) 0·9057
n_D (40° C.) 1·44461, (60° C.) 1·43697.

Triarachin.

$C_3H_5(C_{20}H_{39}O_2)_3$.

Tricerotin.

$C_3H_5(C_{26}H_{51}O_2)_3$.

Smp. 76—77° C.

Trimelissin.

$C_3H_5(C_{30}H_{59}O_2)_3$.

Smp. 89° C. (Marie).

B. Der ungesättigten Säuren.

Trioleïn.

$C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3$.

Erstarrp. —4 bis —5° C.

Dichte (15° C.) 0·900.

Trioleïn wurde auf verschiedenen Wegen synthetisch hergestellt. So aus Glyzerin und Ölsäure durch Berthelot, aus Tri-

bromhydrin und ölsaurem Natron durch Guth. Pottevin führte eine biochemische Synthese durch, und zwar zunächst zu Monooleïn. Läßt man das Ferment des Pankreasgewebes (welches durch Extraktion von Schweinepankreas mit Alkohol und Äther dargestellt wird), in der Gewichtsmenge von 1 Prozent auf eine Lösung von Monooleïn und der fünfzehnfachen Menge Ölsäure bei 36° C. einwirken, so entsteht Trioleïn.[1]) Aus natürlichen Ölen läßt sich Trioleïn absolut rein nicht gewinnen; kühlt man jedoch feines Olivenöl ab und befreit es durch Filtration von den in der Kälte ausgefallenen, festen Anteilen, so stellt das Filtrat ziemlich reines Trioleïn vor.

Geitel stellte fest, daß Trioleïn mit Schwefelsäure einen neutralen Schwefelsäureester bildet.

Dieser Ester, welcher offenbar durch Anlagerung der Schwefelsäure an die Doppelbindung entsteht, ist nur in Ligroin und einigen anderen Lösungsmitteln beständig. Mit Wasser spaltet er sich in ein Oxytristearin und Schwefelsäure.

Trielaïdin.

$C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3$.

Smp. 38° C.

Wenn man auf Öle, welche Ölsäureglyzerid enthalten, gasförmige, salpetrige Säure einwirken läßt, verwandeln sich die Öle nach mehreren Stunden in eine weiche Masse. Wird diese aus Alkohol und Äther umkristallisiert, so erhält man warzenförmige Kristalle, die in Äther leicht, in Alkohol schwer löslich sind[2]); sie stellen das Trielaïdin vor. Unter dem Einflusse der salpetrigen Säure hat sich nämlich die Ölsäure in Elaïdinsäure umgelagert.

Trierucin.

$C_3H_5(C_{22}H_{41}O_2)_3$.

Smp. 31° C.

Gadamer hat beobachtet,[3]) daß das Kapuzinerkressenöl als festen Bestandteil fast reines Trierucin enthält. Schon vorher war dieses Glyzerid von Reimer und Will[4]) aus Dierucin und Erukasäure durch Erhitzen auf 300° C. hergestellt worden.

---

[1]) Compt. rend. Bd. 138, S. 378.
[2]) Meyer (Ann. Bd. 95, S. 177); Duffy (Jahresber. 1852, S. 511).
[3]) Arch. d. Pharm. 1899, S. 472.
[4]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 20, S. 2386.

Tribrassidin.

$C_3H_5(C_{22}H_{41}O_2)_3$.

Smp. 54—54·5° C.

Dieses mit Trierucin stereoisomere Glyzerid wurde aus demselben durch Einwirkung salpetriger Säure gewonnen.

Tririzinoleïn.

$C_3H_5(C_{18}H_{33}O_3)_3$.

Tririzinoleïn wurde von Juillard[1]) synthesisch aus Glyzerin und Rizinolsäure durch Erhitzen auf 130° C. gewonnen. Ein Tririzinoleïn, welches Meyer aus Rizinolsäure und Glyzerin hergestellt hat,[2]) konnte beim Behandeln mit salpetriger Säure nicht zu Rizinelaïdin umgelagert werden.

Wenn man Rizinusöl, welches hauptsächlich aus Tririzinoleïn besteht, destilliert, so erhält man Önanthaldehyd. Gegen Schluß der Destillation beginnt die Masse zu schäumen und es hinterbleibt ein fester, schwammartiger Rückstand. Mit Äther behandelt, läßt sich ein amorphes Pulver daraus gewinnen. Die Erklärung dieses Vorganges ist folgende: Unter Abspaltung von Glyzerin, welches sich unter Bildung von Akroleïn zersetzt, zerfällt die Rizinolsäure in Önanthaldehyd und Undekylensäure:

$$C_{18}H_{34}O_3 = C_7H_{14}O + C_{11}H_{20}O_2.$$

Die Undekylensäure polymerisiert sich zu Polyundekylensäure, welche den schwammartigen Rückstand vorstellt; letzterer mit alkoholischem Kali auf 160° C. erhitzt, liefert Undekylensäure. Mit Kali geschmolzen, liefert er Pelargonsäure; rauchende Salpetersäure oxydiert zu Sebacinsäure.[3])

Tririzinoleïn läßt sich leicht verestern. Lidoff hat Verbindungen mit Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, Stearinsäure und Oxalsäure hergestellt.[4]) Der Stearinsäureester ist wachsartig, der Phtalsäureester dickflüssig.

---

[1]) Bull. de la Soc. chim. 1895, S. 240.

[2]) Arch. d. Pharm. 1897, S. 184.

[3]) Stanek (Jahresber. 1854, S. 464). Leeds (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 16, S. 291. Krafft u. Brunner (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 17, S. 2985). Krafft (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 19, S. 2228).

[4]) Chem. Rev. über Fett- u. Harzind. 1900, S. 127.

Tririzinelaïdin.

$C_3H_5(C_{18}H_{33}O_3)_3$.
Smp. 45° C.

Playfair[1]) stellte dieses dem Tririzinoleïn isomere Glyzerid her, indem er salpetrige Säure auf letzteres einwirken ließ. Es stellt Warzen vor, welche in kaltem Alkohol schwer löslich sind.

Mehrsäurige Triglyzeride.

Bis vor kurzer Zeit waren mehrsäurige Glyzeride in natürlichen Fetten nicht nachgewiesen worden. Seit wenigen Jahren jedoch hat es sich gezeigt, daß solche Glyzeride gar nicht selten in Fetten anzutreffen sind: Ja, es gibt Fette, welche größtenteils nur aus solchen Glyzeriden bestehen. Ihre Isolierung ist noch schwieriger, als diejenige der einsäurigen Triglyzeride. Indessen sind einige von ihnen mit großer Sicherheit nachgewiesen worden. Theoretisch sind folgende Strukturisomere möglich:

Zweisäurige Triglyzeride.

α-Verbindungen	β-Verbindungen
CH_2OR'	CH_2OR''
$CHOR''$	$CHOR'$
CH_2OR'	CH_2OR'

Dreisäurige Triglyzeride.

CH_2OR'	CH_2OR'	CH_2OR''
$CHOR''$	$CHOR'''$	$CHOR'$
CH_2OR'''	CH_2OR''	CH_2OR'''

Ist einer, oder sind mehrere der Säurereste einfach ungesättigt, so läßt sich zu jeder dieser Verbindungen ein weiteres Isomeres (das Elaïdinprodukt) hinzufügen.

Zweisäurige Triglyzeride.

Stearodipalmitin.

$$C_3H_5\begin{cases}C_{18}H_{35}O_2\\(C_{16}H_{31}O_2)_2\end{cases}$$
Smp. 55° C.

Diese Verbindung wurde von Hansen[2]) durch fraktionierte Kristallisation aus Talg erhalten. Guth hat aus α-Monostearin und

[1]) Ann. Bd. 60, S. 322.
[2]) Arch. f. Hygiene 1902, S. 1.

Palmitinsäure das α-Stearodipalmitin vom Schmelzpunkte 60° C. und aus α-Dipalmitin und Stearinsäure das β-Produkt ebenfalls vom Schmelzpunkte 60° C. synthetisch dargestellt.

Palmitodistearin.

$$C_3H_5 \begin{cases} (C_{18}H_{35}O_2)_2 \\ C_{16}H_{31}O_2 \end{cases}$$

Smp. 62·5° C.

Es wurde von Hansen, sowie von Kreis und Hafner gleichfalls aus Hammel- und Rindertalg isoliert. Guth stellte die α-Verbindung aus α-Monopalmitin und Stearinsäure, Kreis und Hafner[1]) stellten sie aus Distearin und Palmitinsäure her (Smp. 63° C.), die β-Verbindung aus α-Distearin und Palmitinsäure (Smp. 63° C.).

Daturadistearin.

$$C_3H_5 \begin{cases} (C_{18}H_{35}O_2)_2 \\ C_{17}H_{33}O_2 \end{cases}$$

Smp. 66·2° C.

Kreis und Hafner[2]) isolierten dieses Glyzerid durch fraktionierte Kristallisation des Schweinefettes aus Äther und stellten es synthetisch aus der isolierten Daturinsäure und α-Distearin her.

Oleodipalmitin.

$$C_3H_5 \begin{cases} C_{18}H_{33}O_2 \\ (C_{16}H_{31}O_2)_2 \end{cases}$$

Hansen isolierte aus Talg eine Verbindung vom Smp. 42° C., welcher er diese Zusammensetzung zuschreibt. Klimont hat aus Oleum stillingiae, dem Borneotalge und dem Kakaofette durch fraktionierte Kristallisation ein Oleodipalmitin gewonnen, dessen Schmelzpunkt bei 38 und 37° C. gelegen war.[3])

Dioleostearin.

$$C_3H_5 \begin{cases} (C_{18}H_{33}O_2)_2 \\ (C_{18}H_{35}O_2) \end{cases}$$

Diese Verbindung wurde von Partheil und Ferié im Menschenfette aufgefunden.

---

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1903, S. 1123.

[2]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1903, S. 2766.

[3]) Monatshefte f. Chemie 1904, S. 557; 1905, S. 161.

Oleodistearin.

$$C_3H_5 \begin{cases} C_{18}H_{33}O_2 \\ (C_{18}H_{35}O_2)_2 \end{cases}$$

Diese Verbindung war eigentlich die erste, welche als gemischtes Glyzerid genau erkannt und charakterisiert worden ist. Sie wurde von Heise im Mkanyfette entdeckt[1]) und daraus durch Umkristallisieren gewonnen. Seitdem ist sie auch in der Kokumbutter, ferner von Fritzweiler im Kakaofette, von Klimont im Borneotalg und chinesischen Talg konstatiert worden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 44° C. Kreis und Hafner haben ein Oleodistearin synthetisch aus α-Distearin und Ölsäure hergestellt, welches bei 42° C. schmilzt. Läßt man auf diese Verbindung salpetrige Säure einwirken, so entsteht Elaïdodistearin, welches bei 61° C. schmilzt.

Dreisäurige Triglyzeride.

Palmitooleostearin.

$$C_3H_5(C_{16}H_{31}O_2)(C_{18}H_{33}O_2)(C_{18}H_{35}O_2)$$

Hansen glaubt aus dem Talg eine Verbindung dieser Zusammensetzung, welche bei 42° C. schmilzt, isoliert zu haben. Im Kakaofett ist ihre Anwesenheit nicht sichergestellt.

Oleopalmitobutyrin.

$$C_3H_5 \begin{cases} C_{18}H_{33}O_2 \\ (C_{16}H_{31}O_2)C_4H_7O_2 \end{cases}$$

Smp. 15·5° C.

Auf Grund einer von Bell ausgesprochenen Annahme untersuchten Blyth und Robertson das Butterfett und isolierten daraus ein Glyzerid, welchem sie obige Zusammensetzung zuschrieben.[2])

Vermutet wird noch die Existenz eines Myristinsäurepalmitinsäureölsäureglyzerides $C_3H_5(C_{14}H_{27}O_2)(C_{16}H_{31}O_2)(C_{18}H_{33}O_2)$ im Kakaofette (Klimont), ferner eines Palmitinsäurejapansäureglyzerides $C_3H_5(C_{16}H_{31}O_2)(C_{22}H_{40}O_4)$ im Japantalg (Geitel und v. d. Want).

[1]) Chem. Revue über die Fett- und Harzindustrie.

[2]) Chem.-Ztg. 1889, Bd. 13, S. 128.

Lezithine.[1])

$$\begin{array}{l} CH_2\,OOC\,.\,C_nH_{2n+1} \\ | \\ CH\;\;OOC\,.\,C_nH_{2n+1} \\ | \\ CH_2\,OPOOH \\ \qquad\;\; | \\ \qquad\;\; OCH_2\,CH_2\,N(CH_3)_3\,OH. \end{array}$$

Die Lezithine kommen überaus häufig in den Tier- und Pflanzenorganen vor. So z. B. wurden dieselben im Gehirn, in den Nerven, den Blutkörperchen, der Galle, der Retina, dem Eidotter und Tiersamen, in der Milch und Butter beobachtet. Die Pflanzensamen enthalten fast durchwegs Lezithin; besonders beträchtlichen Gehalt daran besitzen die Maiskörner, Erbsen, Wicken und Lupinensamen. Sie finden sich auch in der Bierhefe und im Weizenkleber.

Die Lezithine stellen wachsähnliche Massen vor, welche in Wasser schleimig aufquellen und sich dann opalisierend lösen. In den anderen, mit Äther mischbaren Lösungsmitteln sind sie leicht löslich. Mit Platinchlorid bilden sie schwer lösliche Doppelsalze.

Konstitution. Der Bau der Lezithine folgt aus den Spaltungsprodukten, welche bei ihrer Verseifung mit Barytwasser erhalten werden. Ihre Hydrolyse läßt sich nämlich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\begin{array}{llll} CH_2\,OOC.C_nH_{2n+1} & & CH_2\,OH & \\ | & & | & \\ CH\;\;OOC.C_nH_{2n+1} & +\,3\,H_2O = & CHOH & +\,2\,C_nH_{2n+1}COOH\,+ \\ | & & | & \text{Fettsäuren} \\ CH_2\,OPOOH & & CH_2\,OPO(OH)_2 & \\ \quad | & & \text{Glyzerinphosphorsäure} & \\ \quad O\,CH_2\,CH_2\,N(CH_3)_3\,OH & & & \end{array}$$

$$\begin{array}{l} +\,N(CH_3)_3\,OH \\ \quad | \\ \quad CH_2\,CH_2\,OH \\ \quad \text{Cholin} \end{array}$$

Da die Spaltungsprodukte lediglich aus Fettsäuren, Glyzerinphosphorsäure und Cholin bestehen, muß eine ätherartige Bindung aller drei Substanzen als präexistierend angenommen werden.

Eine andere Art der Hydrolyse tritt auf, wenn eine ätherische Lezithinlösung mit schwefelsäurehältigem Wasser geschüttelt wird. Strecker[2]) konstatierte, daß hierbei die Spaltung folgendermaßen verläuft:

[1]) Vgl. das Kap. Physiologie u. physiolog. Chemie der Fette in diesem Buche.
[2]) Ann. Bd. 148, S. 80.

$$\begin{array}{l} CH_2OOC.C_{17}H_{35} \\ | \\ CH.OOC.C_{17}H_{35} \\ | \\ CH_2OPOOH \\ \quad | \\ \quad OCH_2CH_2N(CH_3)_3OH \end{array} + H_2SO_4 = \begin{array}{l} CH_2OOC.C_{17}H_{35} \\ | \\ CH.OOC.C_{17}H_{35} \\ | \\ CH_2OPO(OH)_2 \end{array} + \begin{array}{l} N(CH_3)_3.O.SO_3H \\ | \\ CH_2.CH_2.OH \end{array}$$

Distearoglyzerinphosphorsäure — schwefelsaures Cholin

Reaktionen. Die Lezithine geben in alkoholischer Lösung mit alkoholischem, salzsaurem Platinchlorid einen Niederschlag von Lezithinchlorplatinat, welches mit Schwefelwasserstoff salzsaures Lezithin abscheidet. Ebenso werden die Lezithine in alkoholischer Lösung durch alkoholisches Kadmiumchlorid gefällt; der Niederschlag ist in Alkohol und Äther schwer löslich, jedoch leicht in salzsäurehaltigem Alkohol.

Lezithine sind unbeständige Körper, welche durch Säuren und Alkalien mehr oder minder leicht zersetzt werden.

Bisher sind folgende Lezithine isoliert worden:

$$\begin{array}{l} CH_2OOC.C_{17}H_{35} \\ | \\ CH.OOC.C_{17}H_{35} \\ | \\ CH_2OPO(OH)O(CH_2)_2N(CH_3)_3OH \end{array}$$

Distearolezithin kommt im Gehirn vor.

$$\begin{array}{l} CH_2.OOC.C_{17}H_{35} \\ | \\ CH.OOC.C_{15}.H_{31} \\ | \\ CH_2O.PO.(OH)O(CH_2)_2N(CH_3)_3OH \end{array}$$

Stearopalmitolezithin aus dem Eidotter gewonnen.

$$\begin{array}{l} CH_2OOC.C_{17}H_{33} \\ | \\ CH.OOC.C_{17}H_{33} \\ | \\ CH_2O.PO.(OH)O(CH_2)_2N(CH_3)_3.OH \end{array}$$

Dioleolezithin kommt ebenfalls im Gehirn vor.

Darstellung nach Diakonow.

Gehirnmasse wird sorgfältig von Blut und Häuten befreit, zerrieben und zunächst mit Äther extrahiert. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol bei 40° C. ausgezogen und die alkoholische Lösung mit Eis gekühlt. Es scheiden sich die Lezithine, sowie Cerebrin ab. Der Niederschlag wird gesammelt, mit kaltem, absolutem Alkohol ein wenig gewaschen und mit Äther extrahiert, wobei Lezithin in Lösung geht, Cerebrin zurückbleibt. Aus der ätherischen Lösung wird der Äther abdestilliert und der Rückstand bei 40° C. getrocknet und sodann in absolutem Alkohol aufgenommen. Die alkoholische Lösung durch eine Kältemischung auf —7 bis —10° C. abgekühlt, scheidet das schwerer lösliche

Distearolezithin ab, läßt hingegen das Dioleolezithin gelöst. Letzteres kann durch Verdünnen der Lösung mit Wasser ausgeschieden werden.

Die Bedeutung der Lezithine liegt in ihrer therapeutischen Wirkung. Neueren Untersuchungen Martells[1]) zufolge bewähren sie sich hauptsächlich gegen Neurasthenie und ihre Folgezustände. Und zwar war die Wirkung eine verschiedene, je nachdem die Lezithine aus dem Gehirn, dem Cervikalmark, der Medulla oblongata oder dem Lendenmark präpariert wurden. Das aus dem Gehirn gewonnene Lezithin wirkt auf Störungen der Gehirnzentren, insbesondere gegen Epilepsie. Das aus dem Cervikalmark gewonnene beeinflußt Herzstörungen und wirkt diuretisch. Ebenso wirkt Lezithin aus der Medulla oblongata. Lezithin aus dem Lendenmark wirkt gegen Störungen der Unterleibsorgane günstig ein.

Diglyzeride.

Mit Ausnahme des Dierucins, welches von Reimer und Will aus einem Rüböle isoliert wurde, konnten auch die Verbindungen dieser Reihe in Fetten nicht nachgewiesen werden. Daher kommt ihnen ebenfalls nur deshalb Bedeutung zu, weil sie wie die Monoglyzeride hydrolytische Spaltungsprodukte der Triglyzeride sind.

Es sind zwei strukturisomere Verbindungen möglich, nämlich:

CH_2OR		CH_2OR
|		|
CHOH	und	CHOR
|		|
CH_2OR		CH_2OH
α-Verbindungen		β-Verbindungen

Die zweite Form gibt bei den zweisäurigen Diglyzeriden, analog wie bei den Triglyzeriden, Anlaß zu einer dritten Isomerie. Sofern die Fettsäurereste einfach ungesättigter Natur sind und in stereoisomere Reste verwandelt werden können, sind, falls diese Umwandlung total erfolgt, noch weitere Isomere möglich. Die Zahl dieser Isomeren würde sich noch vermehren, falls die Umwandlung partiell erfolgen würde.

Synthetisch wurden hergestellt:

Diacetin $C_3H_5(OH)(C_2H_3O_2)_2$, Sdp. (40 mm) 175—176° C.

α-Dibutyrin $C_3H_5(OH)(C_4H_7O_2)_2$, Sdp. (19 mm) 173—176° C., (760 mm) 279—280° C.

β-Dibutyrin, Sdp. (19 mm) 166—168° C., (760 mm) 273 bis 275° C.

[1]) Wiener mediz. Wochenschrift 1904, S. 385.

Diisovalerin $C_3H_5(OH)(C_5H_9O_2)_2$.
α-Dipalmitin $C_3H_5(OH)(C_{16}H_{31}O_2)_2$, Smp. 69° C.
β-Dilpalmitin, Smp. 67° C.
α-Distearin $C_3H_5(OH)(C_{18}H_{35}O_2)_2$, Smp. 76·5° C.
β-Distearin, Smp. 74·5° C.
Diarachin $C_3H_5(OH)(C_{20}H_{39}O_2)_2$, Smp. 75° C.
Dicerotin $C_3H_5(OH)(C_{26}H_{51}O_2)_2$, Smp. 79·5° C.
Dimelissin $C_3H_5(OH)(C_{30}H_{59}O_2)_2$, Smp. 90° C.
α-Dioleïn $C_3H_5(OH)(C_{18}H_{33}O_2)_2$, Erstarrp. 0° C., ist bei 15° C. durchscheinend.
β-Dioleïn, Erstarrp. 0° C., bleibt flüssig.

Ferner wurde im Rüböle als Absatz aufgefunden:[1])

Dierucin $C_3H_5(OH)(C_{22}H_{41}O_2)_2$, Smp. 31° C. (Reimer u. Will).

Es läßt sich durch Eintragen von Natriumnitrit in mit Salpetersäure emulgiertes Dierucin überführen in

Dibrassidin $C_3H_5(OH)(C_{22}H_{41}O_2)_2$ (Reimer u. Will), Smp. 65° C.

Monoglyzeride.

Es sind zwei Reihen isomerer Verbindungen möglich, nämlich

α-Verbindungen		β-Verbindungen
CH_2OH		CH_2OH
|		|
$CH.OH$	und	$CH.OR$
|		|
CH_2OR		CH_2OH

Ist der vorhandene Fettsäurerest derjenige einer einfach ungesättigten Säure, so ist von jeder dieser Strukturisomeren noch eine stereoisomere Verbindung möglich. Die Monoglyzeride sind bisher in Fetten nicht nachgewiesen worden. Sie haben nur als hydrolytische Spaltungsprodukte der Triglyzeride Bedeutung. Indessen hat Krafft Monoglyzeride auf folgende Weise hergestellt:[2]) Er erhitzte Monochlorhydrin mit scharf getrockneten Kaliseifen in Einschmelzröhren, aus welchen die Luft vorher durch Kohlensäure verdrängt worden war, nahm das Reaktionsprodukt in Äther auf, filtrierte von dem ausgeschiedenen Chlorkalium ab und trocknete das Produkt nach Verjagung des Äthers. Hierauf wurde es im Vakuum des Kathodenlichts rektifiziert. Da auch dieser Prozeß nicht zu

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 19, S. 3322.
[2]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1903, S. 4341.

einem einheitlichen Produkte führt, ist es häufig notwendig, das Glyzerid vor der Destillation umzukristallisieren.

Die synthetisch erhaltenen Monoglyzeride sind:

Monoformin $C_3H_5(OH)_2CHO_2$.
Monoacetin $C_3H_5(OH)_2C_2H_3O_2$, Sdp. (2—3 mm) 130—132° C.; Dichte (15° C.) 1·2212.
α-Monobutyrin $C_3H_5(OH)_2C_4H_7O_2$, Sdp. (16 mm) 160—163° C. (760 mm) 269—271° C.; Dichte (17° C.) 1·008.
Monoisovalerin $C_3H_5(OH)_2C_5H_9O_2$; Dichte (16° C.) 1·000.
α-Monolaurin $C_3H_5(OH)_2C_{12}H_{23}O_2$, Smp. 59° C.; Sdp. (Vak.) 162° C.
α-Monomyristin $C_3H_5(OH)_2C_{14}H_{27}O_2$, Smp. 68° C.; Sdp. (Vak.) 162° C.
α-Monopalmitin $C_3H_5(OH)_2C_{16}H_{31}O_2$, Smp. 72° C.
α-Monostearin $C_3H_5(OH)_2C_{18}H_{35}O_2$, Smp. 78° C.
Monoarachin $C_3H_5(OH)_2C_{20}H_{39}O_2$, Smp. 78—79° C.
Monocerotin $C_3H_5(OH)_2C_{26}H_{51}O_2$, Smp. 78·8° C.
Monomelissin $C_3H_5(OH)_2C_{30}H_{59}O_2$, Smp. 91—92° C.
Monooleïn $C_3H_5(OH)_2C_{18}H_{33}O_2$, Smp. 35° C.

Pottevin stellte das zuletzt angeführte Glyzerid durch Einwirkung von Pankreasferment auf Ölsäure und Glyzerin dar.

Wachselemente.

Die Wachselemente sind Ester der Fettsäuren mit einwertigen Alkoholen. Ihr Bau ergibt sich aus den durch die Einwirkung von Alkalien resultierenden, hydrolytischen Spaltungsprodukten. Ihre Hydrolyse erfolgt schwerer als diejenige der Glyzeride.

Palmitinsäurecetylester (Cetin).

$C_{16}H_{33} . C_{16}H_{31}O_2$.

Smp. 53·5° C.

Dieser Ester ist der Hauptbestandteil des Walrats, woraus ihn Heintz[1]) durch wiederholtes Umkristallisieren aus Äther rein darstellte. Krafft hat diesen Ester synthetisch hergestellt, indem er Palmitylchlorid und Cetylalkohol auf 180° C. erhitzte. In heißem Alkohol, Äther usw. ist er löslich, in kaltem Alkohol unlöslich.

Palmitinsäurecerylester.

$C_{26}H_{53} . C_{16}H_{31}O_2$.

Smp. 79° C.

Er wurde von Hesse[2]) aus dem Mohnwachse isoliert.

Palmitinsäuremyricylester.

$C_{30}H_{61} . C_{16}H_{31}O_2$.

Smp. 72° C.

Brodie isolierte diesen Ester aus dem in Alkohol unlöslichen Teile des Bienenwachses.

[1]) Ann. Bd. 80, S. 297; Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 16, S. 3023.
[2]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 3, S. 639.

Cerotinsäurecerylester.

$C_{26}H_{53} . C_{26}H_{51}O_2$

Smp. 82° C.

Cerotinsäurecerylester wurde von Brodie[1]) aus dem chinesischen Wachse durch Umkristallisieren gewonnen. Hesse isolierte ihn auch aus dem Opiumwachse, dessen Chloroformlösung diese Verbindung bei —10°·C. abscheidet.[2])

Cerotinsäuremyricylester.

$C_{30}H_{61} . C_{27}H_{53}O_2$.

Kommt im Karnaubawachse vor.

Palmitinsäurecholesterinester.

$C_{26}H_{43} . C_{16}H_{31}O_2$.

Smp. 77—78° C.

Er kommt nach Hürthle im Blute vor. Synthetisch wurde er aus Cholesterin und Palmitinsäure hergestellt.

Stearinsäurecholesterinester.

$C_{26}H_{43} . C_{18}H_{35}O_2$.

Smp. 65° C.

Kommt im Wollfett vor. Er wurde aus Cholesterin und Stearinsäure synthetisch hergestellt.

Ölsäurecholesterinester.

$C_{26}H_{43} . C_{18}H_{33}O_2$.

Smp. 41° C.

Dieser Ester wurde neben dem Stearinsäureester im Blute aufgefunden.

Melissinsäuremyricylester.

$C_{30}H_{61} . C_{30}H_{59}O_2$.

Smp. 92° C.

Er soll nach Gascard im Gummilack vorkommen.

---

[1]) Ann. Bd. 67, S. 213.

[2]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 3, S. 637.

Coccerinsäurecoccerylester.

$C_{30}H_{60}(C_{31}H_{61}O_3)_2$.

Smp. 106° C.

Liebermann[1]) fand diesen Ester in der Cochenille. Beim Auskochen derselben mit heißem Benzol und Eisessig kann er in dünnen Blättchen erhalten werden.

Ferner wurden synthetisch noch hergestellt:

1. Palmitinsäuredodekylester $C_{12}H_{25}.C_{16}H_{31}O_2$, Smp. 41° C.
2. Palmitinsäuretetradekylester $C_{14}H_{29}.C_{16}H_{31}O_2$, Smp. 48° C.
3. Palmitinsäureoktadekylester $C_{18}H_{37}.C_{16}H_{31}O_2$, Smp. 59° C.
4. Stearinsäurecetylester $C_{16}H_{33}.C_{18}H_{35}O_2$, Smp. 55—60° C.
5. Cerotinsäurecholesterinester $C_{26}H_{43}.C_{26}H_{51}O_2$, Smp. 85·5° C.
6. Stearinsäureisocholesterinester $C_{26}H_{43}.C_{18}H_{35}O_2$, Smp. 72° C.

---

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 80, 1980.

Die Fette und Wachse.

Einwirkung von Reagentien auf Fette.

Wenngleich die Fette bei der Einwirkung von Reagentien im allgemeinen dasjenige Verhalten zeigen, welches zufolge ihrer Zusammensetzung aus Fettelementen zu erwarten ist, muß dennoch betont werden, daß einige wichtige Eigenschaften erst bei den Fetten selbst zum Vorschein kommen.

In erster Hinsicht muß ihr Verhalten bei Temperaturerhöhung berücksichtigt werden. Bei mäßigen Erhöhungen zeigen sich äußerlich keine Unterschiede, erst beim Erhitzen auf ungefähr 260° C. tritt Zersetzung unter Bildung von Akroleïn ein.

Die Erscheinungen bei der Destillation der Fette sind je nach ihren Fettsäuren verschieden. Dort, wo vorwiegend Glyzeride mehrfach ungesättigter Fettsäuren oder Oxysäuren vorliegen, tritt zunächst Abspaltung von niederen Fettsäuren und Aldehyden neben Akroleïn auf. Im Verlaufe der Destillation bilden sich jedoch hochmolekulare, gallertartige Verbindungen, welche z. B. beim Rizinusöle eine feste, durch Polymerisation entstandene Masse vorstellt.[1]) Welcher spezifischen Reaktion die Bildung dieser Massen zukommt, ist noch nicht überall aufgeklärt.

Die „trocknenden“ und „halbtrocknenden“ Öle werden an der Luft fest, respektive klebrig. Dieses sogenannte „Trocknen“ ist bei den ungesättigten Fettsäuren näher erörtert worden. Die mehrfach ungesättigten Fettsäuren nehmen an der Luft Sauerstoff auf und die Öle, welche solchen enthalten, gehen in einen festen, geschmeidigen Körper über. Diese Fähigkeit besitzt in hervorragendem Maße das Leinöl und das chinesische Holzöl. Beide Öle werden als Anstrich benutzt, Leinöl außerdem als Bindemittel bei der Fabrikation des Linoleums.

Es hat sich gezeigt, daß die Sauerstoffabsorption beim Leinöl

---

[1]) Vgl. Kapitel: Die Fettelemente, Tririzinoleïn.

lebhafter erfolgt, wenn man es erst mit „Sikkativen“, z. B. borsaurem Mangan, Bleioxyd oder harzsaurem Mangan kocht. Es entsteht ein Firnis, welcher den Sauerstoff rascher aufnimmt, als Leinöl selbst.

Holzöl besitzt die Eigentümlichkeit, am Lichte sich in ein festes, isomeres Glyzerid zu verwandeln. Diese Verwandlung erweckt den Anschein, als ob das Holzöl sehr rasch „trocknen“ würde. Allein diese Trocknung ist momentan von keiner Sauerstoffaufnahme begleitet. Letztere erfolgt erst nach längerer Zeit.

Die Sauerstoffaufnahme ist wesentlich von der Temperatur abhängig und erfolgt unter geeigneten Bedingungen auch bei nichttrocknenden Ölen. Leinöl nimmt erhitzt leichter Sauerstoff auf, als in kaltem Zustande, nichttrocknende Öle erst dann, wenn sie auf höhere Temperatur erhitzt werden. Diese Tatsache wird industriell benutzt, um aus halbtrocknenden Ölen sogenannte geblasene Öle herzustellen. Der Prozeß besteht darin, daß man durch erhitzte Öle Luft streichen läßt. Da hierbei die Öle gleichzeitig viskoser werden, besitzen sie für die Schmiermittelfabrikation erhöhten Wert.

Welchen Einfluß der Sauerstoff auf nichttrocknende Fette besitzt, ist im Kapitel über den Ranziditätsprozeß näher beschrieben.

Konzentrierte Schwefelsäure wirkt bei niedriger Temperatur auf Glyzeride der ungesättigten Fettsäuren, teils unter Bildung von Schwefelsäureestern der entsprechenden Oxysäureglyzeride, teils nach Abspaltung des Schwefelsäuremoleküls unter Bildung der Oxysäureglyzeride selbst ein. Auf Glyzeride von Oxyfettsäuren wirkt Schwefelsäure lediglich esterbildend ein. Diese Reaktionen werden zur Fabrikation des Türkischrotöles benutzt, indem Rizinusöl mit Schwefelsäure behandelt wird.

Bei höherer Temperatur wirkt konzentrierte Schwefelsäure derart ein, daß die Glyzeride verseift werden und bei ungesättigten Fettsäuren gleichzeitig Fettsäuresulfoverbindungen entstehen.

Vielfach wird der Umstand, daß konzentrierte Schwefelsäure auf Öle unter Temperaturerhöhung reagiert, zur Erkennung von Ölen benutzt (Maumenés Probe).

Kohlensäure löst sich in Ölen schon bei gewöhnlichem Drucke in erheblichem Maße, noch mehr aber bei erhöhtem Drucke. Solcherart präparierte Trane und auch Öle werden unter der Bezeichnung „Brauseöle“ in der Pharmazie verwendet.

Die wesentliche Einwirkung der Alkalien in wässeriger Lösung wird im Kapitel „Hydrolytische Spaltung“ berücksichtigt werden. Beim Schmelzen mit Alkalien gehen tiefgreifende Zersetzungen der Fette vor sich.

Aromatische Basen wirken bei 210° C. unter Druck im Sinne der Hydrolyse, indem sich z. B. durch Anilin Fettsäureanilide und Glyzerin bildet. Die dieserart gewonnenen Anilide wurden ihres hohen Schmelzpunktes halber für technische Verwendungen vorgeschlagen.

Schwefel wird von den Fetten, welche eine Doppelbindung im Molekül zeigen, bei erhöhter Temperatur (zirka 150° C.) addiert. Das Verfahren selbst wird bei halbtrocknenden und trocknenden Ölen technisch zur Fabrikation der dunklen „Faktis", welche als Kautschuksurrogate dienen, ausgenützt.

Aus solchen geschwefelten Ölen lassen sich die Fettsäuren abscheiden, ohne daß hierbei der Schwefel eliminiert würde; dieser tritt erst beim Erhitzen der Fettsäuren gegen 180° C. substituierend ein. Freilich entweicht hierbei ein Teil des Schwefels als Schwefelwasserstoff.

Auf Glyzeride gesättigter Fettsäuren wirkt der Schwefel bei niedriger Temperatur überhaupt nicht ein, erst bei höherer Temperatur tritt Substitution des Wasserstoffes ein.

Läßt man auf Fette, welche ungesättigte Bindungen enthalten, Chlorschwefel einwirken, so werden die Elemente des Chlorschwefels ziemlich glatt angelagert, wodurch feste Massen entstehen, welche verseift, den Schwefel auch in den Fettsäuren behalten (Ulzer und Horn).[1]) Die Einwirkung des Chlorschwefels erfolgt schon bei niedriger Temperatur und die halbkrümeligen, elastischen Massen dienen unter der Bezeichnung weißer „Faktis" ebenfalls als Kautschuksurrogate.

Die Einwirkung von Chlorschwefel auf die Fette erfolgt unter Temperaturerhöhung; letztere wurde als spezifisches Erkennungszeichen der trocknenden Öle in der Analyse vorgeschlagen.

Während Chlor und Brom heftig auf Fette reagieren und, im Überschusse angewandt, unter Substitution Halogenwasserstoff entwickeln, bei Glyzeriden ungesättigter Fettsäuren sich auch an die Doppelbindung der letzteren anlagern, wirkt Jod auf Fette nur träge ein. Erst Hübl gelang es, wie bei den ungesättigten Fettsäuren ausführlicher beschrieben wurde, durch gleichzeitige Einwirkung einer Jod- und einer Quecksilberchloridlösung eine ziemlich glatte und quantitative Anlagerung an die Doppelbindungen der Fettsäuren zu ermöglichen. Diese Reaktion ist eine der wichtigsten in der quantitativen Fettanalyse und wurde auch in der präparativen Chemie zur Isolierung mehrsäuriger Glyzeride hie und da verwendet. Die Anlagerung erfolgt derart, daß sich

---

[1]) Mitteilungen d. K. K. Techn. Gewerbemus. in Wien, 1890.

Chlorjodadditionsprodukte bilden, welche durch Erhitzen mit aromatischen Basen das Halogen an letztere unter Regenerierung des Glyzerids abgeben.

Von der Halogenaddition wird in der Pharmazie Gebrauch gemacht, indem die sogenannten bromierten und jodierten Fette hergestellt werden.

Phosphor löst sich in geringer Menge (bis zu höchstens 1·2 %) in Fetten auf, wenn er mit letzteren auf dem Wasserbade erwärmt wird. — Auch diese Präparate werden in der Pharmazie verwendet.

Salpetrige Säure wirkt auf Fette, welche Glyzeride ungesättigter Säuren enthalten, ganz analog ein, wie auf ungesättigte Fettsäuren. Olivenöl und Mandelöl, welche hauptsächlich Ölsäureglyzerid enthalten, werden durch Bildung von Elaidinsäureglyzerid in feste Massen verwandelt; eine analoge Erscheinung wird beim Rüböl beobachtet. Daneben wirkt die salpetrige Säure teilweise oxydierend, teilweise nitrosierend ein. Diese Prozeße geben sich dadurch kund, daß die Dichte und Viskosität dieser Öle erhöht wird; gleichzeitig tritt Erhöhung der Verseifungszahl und Abnahme der Jodzahl ein. Aus halbtrocknenden und trocknenden Fetten entstehen halbfeste Massen.

Salpetersäure wirkt im allgemeinen auf Fette im konzentrierten Zustande zerstörend, unter heftiger Entwicklung von Untersalpetersäure ein. Im verdünnten Zustande wirkt sie oxydierend. Mit Schwefelsäure vereinigt, reagiert Salpetersäure mit Leinöl und Rizinusöl höchstwahrscheinlich derart, daß sich Salpetersäureester bilden.

Bleioxyd wirkt eigentümlich auf die höheren Glyzeride ein. Werden dieselben mit überschüssiger, fein verteilter Bleiglätte auf 170—180° C. erhitzt und das Einwirkungsprodukt mit Chloroform usw. extrahiert, so erhält man nach Verdunstung des Lösungsmittels eine wachsartige Masse, welche bei 120° C. erweicht, bei 150 bis 160° C. zähe und bei 190° C. ganz durchsichtig wird. Sie siedet unter Zersetzung bei 280° C.

Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel

$$(C_{18}H_{33}O_2)_3C_3H_5O_3Pb_3$$

ausgedrückt.

In dieser Substanz ist das Blei verhältnismäßig fest gebunden. Es kann leicht ein basisches Bleioleat erhalten werden, wenn man das Produkt in Äther löst und mit Wasser versetzt. Der Vorgang ist dann folgender:

$$2(C_{18}H_{33}O_2)_3C_3H_5O_3Pb_3 + 3H_2O = 2C_3H_8O_3 + 3(C_{18}H_{33}O_2)_2Pb.PbO.$$



Beschaffenheit, Gewinnung und physikalische Eigenschaften der Fette und Wachse.

Die natürlichen Fette und Wachse.

Beschaffenheit.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, bilden die Ester aus den Fettsäuren und dem Glyzerin die eigentlichen Fette, die Ester aus den Fettsäuren mit den einwertigen und zweiwertigen Alkoholen die Wachse. Diese Einteilung ist jedoch nur wissenschaftlich, da die vulgäre Auffassung alle sich fettig anfühlenden Substanzen als Fette, alle festen, knetbaren, weniger fettig sich anfühlenden Stoffe als Wachse bezeichnet. Um den Tatsachen gerecht zu werden, ist es am zweckmäßigsten, in diesem Kapitel alle Ester der höheren Fettsäuren zusammenzufassen.

Die natürlichen Fette und Wachse bestehen nicht lediglich aus den Estern. Sie enthalten noch freie Fettsäuren, zuweilen auch freie Alkohole, ferner als akzessorische Beimengungen Farbstoffe, Eiweißstoffe, die Abbau- und Umwandlungsprodukte der Fettsäuren, Alkohole und Glyzerin, manches Mal ätherische Öle und Wasser.

Die Fette besitzen einige Eigentümlichkeiten, welche ihnen ausnahmslos gemeinsam sind: Ihre Dichte ist durchaus geringer, als diejenige des Wassers, so daß sie darauf schwimmen. Sie fühlen sich fettig an und hinterlassen, auf Papier gebracht, einen „Fettfleck“, welcher nicht wieder verschwindet (Unterschied von den ätherischen Ölen). Sie sind unlöslich in Wasser und löslich in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und zumeist auch Petroläther usw.

Praktisch unterscheidet man zwischen flüssigen und festen Fetten (Öle und Fette), zwischen flüssigen und festen Wachsen. Die flüssigen Fette sind solche, welche vorwiegend ungesättigte Säuren enthalten. Die festen Fette und Wachse enthalten vorwiegend gesättigte Säuren.

Die flüssigen Öle werden wieder oft in nichttrocknende, halbtrocknende und trocknende Öle unterschieden.

Die sog. nichttrocknenden Öle enthalten vorwiegend Fettsäuren mit einer Doppelbindung, die trocknenden Öle Fettsäuren mit zwei oder mehr Doppelbindungen, die halbtrocknenden Öle Gemische beider Fettsäuren.

Gewinnung.

Die spezielle Gewinnung der wichtigeren Produkte ist in Benedikt-Ulzers Analyse der Fette und Wachsarten eingehend beschrieben. Im allgemeinen sei hierüber folgendes bemerkt: Die Art der Gewinnung ist je nach der Provenienz der Fette durchaus verschieden. Vegetabilische Öle werden meist aus den Samen, seltener aus dem Fruchtfleische gepreßt. Zu diesem Zwecke werden die Samen erst durch Aspiratoren vom Schmutze befreit, sodann in Speichern bei Ventilation getrocknet (oder zuerst getrocknet und dann gereinigt), hierauf in Stampfwerken oder Kollergängen gemahlen. Nunmehr wird der Samen gepreßt. Dies geschieht entweder in Keilpressen (primitive Art) oder in hydraulischen Pressen. Letztere liefern bei einem Drucke von 300 Atmosphären in der Kälte oder bei mäßiger Wärme die sogenannten kalt gepreßten Öle, bei höherem Drucke und in der Wärme die zweiten Pressungen oder warm gepreßten Öle. Die Preßkuchen werden in Desintegratoren gebrochen und dienen meist als Viehfutter (mit Ausnahme der Rizinuskuchen, welche giftig sind).

Eine zweite Methode der Ölgewinnung besteht in der Extraktion. Hierbei werden die Samen (wohl auch die Preßkuchen) in geeigneten Extraktionsapparaten mit Benzin oder Schwefelkohlenstoff extrahiert. Diese Methode besitzt den Vorteil, bessere Ölausbeuten zu geben, hingegen den Nachteil, daß sowohl Öle als auch Kuchen vom Geruche des Lösungsmittels durch Abdestillieren des letzteren nicht mehr ganz befreit werden können. Hierdurch werden Öle und Kuchen ungenießbar.

Die tierischen Fette werden meist mittels Dampf ausgeschmolzen, die Rückstände (sog. Grieben) unter Zusatz verdünnter Schwefelsäure.

Viele Fette werden aus dem Oriente nach Europa eingeführt. Dort sind die Gewinnungsmethoden häufig noch sehr primitiv. Flüssige Fette werden aus den Samen durch Zerreiben zwischen Mühlsteinen ausgepreßt; feste Fette auch über gewöhnlichem Feuer ausgeschmolzen oder mit Wasser ausgekocht.

Die Wachse werden entweder ausgeschmolzen, z. B. aus den Waben der Bienen, oder mit Benzin extrahiert. Die Trane werden in einfacher Weise auf dem Schiffe oder auf dem Lande mittels

Dampf ausgeschmolzen. Wollfett wird in rohem Zustande vielfach durch Zersetzung der Wollwaschwässer durch verdünnte Schwefelsäure gewonnen.

Manche der Rohfette bedürfen noch der Reinigung. So z. B. wird Rüböl von den Schleimstoffen durch Schwefelsäure befreit, wobei sich am Boden ein Satz bildet, von welchem das Öl abgezogen wird. Leinöl wird einfach lagern und absitzen gelassen. Wachs wird durch Luft- und Sonnenlicht gebleicht. Kokosfett wird durch Entsäuerung und Dampfbehandlung raffiniert. Chemische Bleichmethoden z. B. durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure sind möglich, werden aber selten angewendet, da das Fett durch sie tiefgreifende Veränderungen erfährt und die durch das Bleichen erzielte Veredlung mit der Wertsteigerung in keinem rechten Einklange steht. Am häufigsten wird noch eine Filtration über Tierkohle behufs Bleichung der Öle vorgenommen.

Selbst nach der sogen. Raffination sind die Fette resp. Wachse durchaus keine reinen Glyzeride oder Alkoholester. Sie enthalten noch immer in ganz erheblichem Maße Beimengungen, welche sich nicht von den Fetten trennen lassen.

Physikalische Eigenschaften.

Alle Fette sind in Äther, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig und mit Ausnahme des Rizinusöles in Petroleumäther löslich; in Alkohol sind sie, mit Ausnahme des Rizinusöles, nur teilweise löslich, desgleichen in Aceton. Auch solche Fette, welche sehr reich an freien Fettsäuren sind, lösen sich völlig in Alkohol.

In Wasser sind die Fette nahezu, jedoch nicht vollkommen unlöslich. Ihrerseits lösen die Fette auch Wasser und zwar in nicht unerheblicher Menge. Die Löslichkeit der Fette in Alkohol unter Druck ist in beschränktem Maße für einzelne Fette charakteristisch, und da sie von der Temperatur abhängt, wird letztere als kritische Lösungstemperatur bei der Untersuchung der Fette zuweilen berücksichtigt.

Manche, insbesondere unreine Fette emulgieren mit Wasser. In hervorragendem Maße gilt dies von den Wachsen und ganz besonders vom Wollfette, welches bis zu 80 % seines Gewichtes an Wasser aufzunehmen vermag. Die Emulsionsfähigkeit hängt in vielen Fällen zweifellos mit dem Vorhandensein von Oxyfettsäuren zusammen, da bei ranzigen Fetten diese Eigenschaft in merklicher Weise zunimmt.

Die meisten natürlich vorkommenden Fette sind Gemenge verschiedener chemischer Individuen. Die Konsistenz dieser Ge-

menge ist von der Konsistenz der einzelnen Bestandteile abhängig. Die einsäurigen Triglyzeride der ungesättigten Fettsäuren sind bei gewöhnlicher Temperatur meist flüssig, ausgenommen die Fälle, in welchen die wiederholt erwähnte Umwandlung in feste Isomere erfolgte (z. B. Elaïdin, chinesisches Holzöl usw.). Die Triglyzeride der festen Fettsäuren sind meist fest. Solche Fette, welche beide Arten von Glyzeriden enthalten, sind salbenartig. Die bekannten Fette, welche vorwiegend aus mehrsäurigen Triglyzeriden bestehen, sind fest. Bei Fetten, welche feste und flüssige Triglyzeride enthalten, ist die Möglichkeit vorhanden, durch Auspressen einen Teil der flüssigen Glyzeride zu entfernen.

Die Temperatur, bei welcher ein Fett in den flüssigen Zustand übergeht, bezeichnet man als den Schmelzpunkt. Er ist nur unter genau festgestellten Versuchsbedingungen konstant, da dieser Übergang sich nicht plötzlich, sondern innerhalb eines ganzen Temperaturintervalles vollzieht. Dazu kommt, daß geschmolzene Fette nach dem Festwerden nicht sogleich, sondern erst nach längerem Liegen wieder denselben Schmelzpunkt zeigen (vergl. auch Seite 182). Es sollte daher eigentlich von dem Schmelzvorgange der Fette gesprochen werden.

Neben dem Schmelzpunkte zeigen die Fette einen hiervon abweichenden Erstarrungspunkt, d. i. diejenige Temperatur, bei welcher ein flüssiges Fett in den festen Zustand übergeht. Diese Erscheinung vollzieht sich meist derart, daß beim Erstarren infolge der frei werdenden Schmelzwärme die im Sinken begriffene Temperatur einige Zeit konstant bleibt. Auch kommt es vor, daß nicht Konstanz, sondern Steigen der Temperatur eintritt. Die Erscheinungen sind nicht ganz regelmäßig. Sie variieren zuweilen ebenso wie die Schmelzpunkte und sind, wie diese, durchaus von der Ausführungsform des Versuches abhängig.

Die Größe der Ablenkung des Lichtstrahles, als Brechungsexponent berechnet, dient als spezifisches Kennzeichen einzelner flüssiger und geschmolzener Fette. Die Ausführungsform des Versuches ist an die verschiedenen Apparate (Refraktometer) gebunden.

Die Fähigkeit, die Polarisationsebene zu drehen, kommt nur wenigen natürlich vorkommenden Fetten zu. Mit Sicherheit wurden solche Erscheinungen insbesondere beim Rizinusöl und dem Chaulmugraöl beobachtet. Beim Rizinusöl ist die optische Aktivität dem vorhandenen assymmetischen Kohlenstoffatome zuzuschreiben, bei den beiden anderen genannten Ölen sind die Ursachen dieser Erscheinung noch nicht aufgeklärt.

Die Spektren, welche Fette im Spektroskope zeigen, rühren nicht von den Fetten selbst, sondern von deren Beimengungen, meist von Farbstoffen her. Dementsprechend sind dieselben auch bei der gleichen Fettart oft verschieden.

Die Fette sind schlechte Leiter der Elektrizität; ihr spezifisches Leitvermögen wächst mit zunehmender Temperatur. Bartoli hat beobachtet, daß trocknende Öle nach der Sauerstoffabsorption ein erhöhtes Leitvermögen besitzen. Daß der gleiche Umstand bei ranzigen Fetten auftreten muß, ist klar, wenn man erwägt, daß diese freie Fettsäuren niedrigen Molekulargewichts enthalten.

Stohmann, Longuinin und Shermann sowie Snell haben die Verbrennungswärme vieler Fette bestimmt. Aus den gewonnenen Zahlen geht im Vergleiche mit denjenigen der Fettsäuren hervor, daß die Verbrennungswärme — selbstverständlich eine von der Zusammensetzung der Fette abhängige Größe — wohl ein Maß für den Fortschritt der Oxydation an den Doppelbindungen abgeben kann.

Der Ranziditätsprozeß der Fette.

Es ist eine bekannte Erscheinung, daß Fette beim Liegen an der Luft nach kürzerer oder längerer Zeit „ranzig“ werden d. h. einen kratzenden Geschmack und ekelerregenden Geruch annehmen. Der Prozeß des Ranzigwerdens erfolgt jedoch nicht bei allen Fetten gleich rasch, sondern benötigt je nach der Abstammung und Reinheit der Fette und je nach ihrem Feuchtigkeitsgehalt und der Belichtung, der sie ausgesetzt sind, verschieden lange Zeit. Er ist immer noch nicht völlig aufgeklärt, weil er durch mehrere parallel laufende, chemische Reaktionen bedingt ist und weil bereits geringe, auf analytischem Wege nurmehr schwierig nachweisbare Veränderungen genügen, die erwähnten Geschmacks- und Geruchswirkungen hervorzubringen.

Die Literatur über den Prozeß des Ranzigwerdens der Fette ist sehr umfangreich.[1]) Die Verfasser stimmen in ihrer Ansicht mit der von Duclaux[2]) und auch von Geitel[3]) gegebenen Erklärung überein, nach welcher das Ranzigwerden der Fette auf einer hydrolytischen von Oxydationsvorgängen begleiteten Spaltung der Fette beruht. Nachdem, wie früher erwähnt, diejenigen Körper, welche die Ranzidität der Fette bedingen, zumeist Geruchscharakter besitzen, dieser aber, nach Klimont,[4]) an das Vorhandensein sog. aromatophorer Gruppen gebunden ist, seien die-

[1]) Vgl. Ritsert, Untersuchungen über das Ranzigwerden der Fette, Berlin 1890. Ferd. Dümmler. — Sigismund, Untersuchungen über die Ranzidität der Butter (Inaug.-Dissert., Halle 1893). Lafar, Bakteriologische Studien über die Butter. München 1895. R. Oldenbourg. — v. Klecki, Untersuchungen über das Ranzigwerden der Butter. Leipzig 1894. Th. Stauffer. — Späth (Zeitschr. f. analyt. Chemie 1896, S. 471). A. Mjoën (Forschungsber. über Lebensm. usw. 1897, S. 195. R. Reinmann (Zentralblatt f. Bakteriol. 1900, Bd. II. S. 6, 131, 166 u. 209).

[2]) Annales de l'Institut Pasteur, 1887.

[3]) Journ. f. prakt. Chemie 1897, S. 417.

[4]) Vgl. J. Klimont, Die synthetischen und isolierten Aromatika. Leipzig 1899.

selben hier aufgezählt: Es sind hauptsächlich die Alkohol-, Äther-, Aldehyd-, Keton-, Karboxyl-, Karboxylester-, aromatische Lakton-, Phenol-, Phenoläther-, Nitro-, Cyan-, Isocyan- und Sulfocyangruppe; ferner kommen für Träger schlechter Geruchssubstanzen noch andere stickstoffhaltige und schwefelhaltige Gruppen in Betracht. Da jedoch naturgemäß die Träger der Ranzidität nur aus den primären Elementen der Fette, also den Fettsäuren und dem Glyzerin oder aus den in geringer Menge den Fetten beigemengten Substanzen entstanden sein können, fallen die Körper mit aromatischen Lakton- und Phenolgruppen und mit Stickstoffgruppen weg. Ferner sind alle solche Gruppen auszuscheiden, welche ausgesprochene Aromata erzeugen, also auch die Körper mit zyklischen Ketongruppen und der Sulfocyangruppe. Es bleiben demnach nur Alkohole, Äther, Aldehyde und Säuren übrig. Körper dieser vier Gruppen können aus den Fettelementen sehr einfach gebildet werden. Säuren sind nämlich primäre, hydrolytische Spaltungsprodukte der Glyzeride; Alkohole und Aldehyde entstehen durch Abbau der Oxyfettsäuren, die Aldehyde außerdem durch Oxydation der Alkohole. Äther können sich dort, wo Alkohole vorhanden sind, unschwer bilden.

Da, wie bereits angeführt, die hydrolytische Spaltung und die Oxydation diejenigen Prozesse sind, welche die Ranzidität der Fette bewirken, so ist leicht ersichtlich, welche Fettelemente sich besonders an der Erscheinung des Ranzigwerdens beteiligen.

Hydrolytisch gespalten werden von den Glyzeriden in erster Linie die am leichtesten verseifbaren. Der Oxydation werden von den Spaltungsprodukten am meisten die gesättigten Fettsäuren widerstehen, welche auch durch Wasser nicht weiter veränderlich sind. Die ungesättigten Fettsäuren mit mehrfachen Bindungen können jedoch durch die Anlagerung von Sauerstoff Ketonsäuren und Glyzide, durch die Anlagerung der Elemente des Wassers gesättigte oder ungesättigte Oxyfettsäuren bilden. Haben sich aber Hydroxylgruppen einmal angelagert, so bieten sie einer weitergehenden Oxydation geeignete Angriffspunkte. Dies ist eine Erfahrung, die direkt ausgenützt wird, um Doppelbindungen zu sprengen, wodurch Alkohole, Aldehyde und in weiterer Folge Säuren mit geringerer Kohlenstoffanzahl erhalten werden.

Da, wie neuerdings nachgewiesen wurde, die Doppelbindungen der Fettsäuren meist gegen die Mitte des Moleküls zu liegen, können diese Abbauprodukte erst als kohlenstoffreiche (C_7 bis C_{11}), späterhin auch als kohlenstoffärmere Verbindungen auftreten.

Auch das zweite Produkt der hydrolytischen Spaltung, das Glyzerin, kann zu Aldehyd und Säure oxydiert werden.

Beim Prozesse des Ranzigwerdens der Fette können der hydrolytische Spaltungsprozeß und der durch Wasser und Sauerstoff bewirkte Abbauprozeß nebeneinander verlaufen, doch ist es möglich, daß der eine oder andere auch ausbleibt. Der hydrolytische Spaltungsprozeß verdankt seine Auslösung wohl meist enzymatischen Körpern, und geht, wo diese fehlen, sehr langsam vor sich. Hierdurch erklärt sich auch, daß reine, neutrale Fette oft nach einem Jahre noch nicht sauer, doch bereits ranzig geworden sind. Andererseits tritt bei Fetten, welche reich an Eiweißkörpern sind, wie z. B. beim Rindertalg und beim Palmöl, starke Säurebildung ein, ohne daß bedeutende Oxydationswirkungen bemerkbar wären. Bei Rindertalg und Schweinefett hat E. Dieterich[1]) in unausgeschmolzenen Proben unter bestimmten Umständen ganz besonders rasche Steigerungen des Säuregehaltes konstatiert und Pastrovich und Ulzer[2]) haben den Einfluß der Gegenwart bestimmter Eiweißsubstanzen auf die hydrolytische Spaltung der Fette studiert. Die Schnelligkeit der Fettspaltung ist aber auch, insofern diese durch Enzyme erfolgt, von anderen Bedingungen abhängig, wie beispielsweise bei Pflanzenenzymen, speziell dem Enzyme des Rizinussamen, von der Gegenwart einer richtigen, dem Spaltungsprozesse günstigen Säuremenge.[3]) (Siehe auch enzymatische Fettspaltung.)

Die Wahrnehmung, daß unter Umständen saure Fette nur sehr schwer ranzig werden, läßt sich beispielsweise bei der Kakaobutter machen. Selbst in der Schokolade, gemengt mit dem leicht Feuchtigkeit anziehenden Zucker, ist dieses Fett äußerst haltbar. Es wäre aber falsch, aus diesen Beobachtungen die Berechtigung abzuleiten, einem der beiden Prozesse, der hydrolytischen Spaltung oder dem Abbau durch Oxydation, ihre Bedeutung für das Ranzigwerden der Fette abzusprechen.

Lewkowitsch vertritt die Ansicht, daß der Spaltungsprozeß und die durch ihn hervorgerufene Azidität von der eigentlichen Ranzidität zu sondern seien. Daß dies durchaus unzulässig ist, geht schon daraus hervor, daß die niederen Fettsäuren, welche durch primäre Spaltung der Glyzeride solcher Fettsäuren resultieren, wie sie beispielsweise das Butterfett und Kokosfett enthalten, äußerst wichtige Träger der Ranzidität sind, da sie ja intensiven Geruch und unangenehmen Geschmack besitzen. Aber auch die höheren Fettsäuren verursachen, wenn sie auch

[1]) Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1899, S. 168, 181 u. 201.
[2]) Pastrovich u. Ulzer, Berichte der Deutsch. chem. Ges. 1902.
[3]) Connstein, Hoyer u. Wartenberg, Berichte d. Deutsch. chem. Ges. 1902, S. 3988.



geruchlos sind, ein Kratzen am Gaumen, welches gleichfalls als eine Teilwirkung der Ranzidität zu bezeichnen ist. Beim Glyzerin sind allerdings erst die Oxydationsprodukte an der Ranzidität beteiligt.

Aus den vorstehenden Darlegungen folgt, daß in einem ranzigen Fette Aldehyde, Alkohole, Säuren und Ester, entweder zusammen oder einzeln, vorhanden sein müssen. Scala[1]) hat auch in einem starkranzigen Olivenöle Önanthaldehyd, Ameisensäure, Buttersäure, Essigsäure, Azelaïnsäure und Korksäure, durchaus leicht erklärliche Abbauprodukte der Ölsäure und vielleicht auch anderer ungesättigter Fettsäuren, nachgewiesen.

Insbesondere der Önanthaldehyd scheint allgemein ein wichtiger Träger der Ranzidität der Fette zu sein. Amthor[2]) und Reinmann[3]) haben in ranzigem Butterfette flüchtige Säuren, Alkohol und Buttersäureäthylester aufgefunden und auch Späth[4]) hat die Gegenwart von flüchtigen Fettsäuren ebenso wie Langbein[5]) die von Oxyfettsäuren konstatiert; außerdem hat Späth, übereinstimmend mit Schmid[6]), das Vorhandensein von Aldehyden nachgewiesen.

Die Anwesenheit von Aldehyden, welche sich in ranzigen Fetten so häufig beobachten läßt, zeigt regelmäßig an, daß der Abbauprozeß begonnen hat; der negative Ausfall der Aldehydreaktion ist jedoch nicht als Beweis dafür anzusehen, daß ein Fett nicht ranzig ist. Wenn Lewkowitsch in einem deutlich ranzigen Kokosnußöl Aldehyde nicht nachweisen konnte, so darf er deshalb durchaus nicht das Vorkommen aldehydartiger Körper in ranzigen Fetten überhaupt in Frage stellen. Dieser Schluß wäre unrichtig, weil Aldehyde, wenn sie vorhanden sind, zur Ranzidität beitragen, aber die Oxydation bzw. der Abbau noch nicht bis zur Aldehydbildung vorgeschritten sein muß.

Säuren, Aldehyde, Alkohole und Ester wurden in ranzigen Fetten direkt nachgewiesen.[7]) Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß auch stickstoffhaltige Substanzen, wie insbesondere Spaltungsprodukte der Eiweißkörper, schon an und für sich Ranzidität

[1]) Staz. Sperim. agr. ital. Bd. 30, S. 613.

[2]) Zeitschr. f. anal. Chemie 1899, S. 10.

[3]) Zentralbl. f. Bakteriologie 1900, Bd. II. S. 6, 131, 166, 209.

[4]) Zeitschr. f. anal. Chemie 1889, S. 491.

[5]) Muspratts Chem. IV. Aufl., Bd. 3, S. 504.

[6]) Zeitschr. f. anal. Chemie 1898, S. 30.

[7]) A. Schmid (Zeitschr. f. analyt. Chem. 1898, S. 301); E. Marx (Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Ind. 1898, S. 209); Scala (Chem.-Ztg. 1898, S. 466); C. Amthor (Zeitschr. f. anal. Chem. 1899, S. 10); R. Reinmann (Zentralbl. f. Bakteriol. 1900, Bd. II. S. 6, 131, 166, 209 usw.).

verursachen können. Bei der Butter oder dem Palmfette beispielsweise ist eine solche Annahme durchaus wahrscheinlich.

Der Abbau geht nur allmählich vor sich. Er wird durch die Anlagerung von Wasser an die Doppelbindungen der ungesättigten Fettsäuren und deren Glyzeride eingeleitet. Wie Langbein[1], Wachtel[2], Heyerdahl[3] und Späth[4] nachgewiesen haben, ist demgemäß auch die Acetylzahl der Fettsäuren ranziger Fette höher als diejenige der Fettsäuren frischer Fette. Auch die Konstatierung Lenz'[5], daß in alten Fetten der Prozentgehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff ab- und derjenige an Sauerstoff zunimmt, steht mit der Bildung von Oxyfettsäuren beim Ranzigwerden der Fette im Einklange.

Für den Abbauprozeß der Fette ist, wie bereits erwähnt, der Zutritt von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff unbedingt nötig. Es ist auch eine bekannte Tatsache, daß Fette, welche längere Zeit in einem offenen Gefäße aufbewahrt wurden, an der Oberfläche stärker ranzig sind, als im Innern; daß sie aber trotzdem in der ganzen Masse ranzig werden, rührt daher, daß die Fette Gase verhältnismäßig leicht absorbieren. Läßt man ein geschmolzenes Fett, aus welchem alle Luft vertrieben ist, erstarren und schmilzt es nach einigen Tagen wieder, so entweichen daraus neuerdings Luftblasen, was die obenerwähnte Tatsache bestätigt.

Wasser kommt, insbesondere in kleinen Mengen, in Fetten fast immer vor und wird von ihnen hartnäckig zurückgehalten, um so hartnäckiger, je weiter die Oxydation vorgeschritten ist. In Rohfetten, welche Schleim und Eiweißstoffe enthalten, wird auch von diesen Wasser festgehalten.

Daß das Licht chemische Reaktionen befördert, ist zweifellos, und daß es ein wichtiger Faktor bei allen, in der Natur sich abspielenden, chemischen Prozessen ist, wird kaum bestritten werden. Es ist daher auch richtig, daß, wie Duclaux, Geitel, Späth u. a. anführen, und die Erfahrung der Industrie und des praktischen Lebens bestätigt, Licht den Prozeß des Ranzigwerdens der Fette befördert.

In Konsequenz hiervon wird ein Fett vor dem Ranzigwerden am besten bewahrt werden, wenn es vor dem Einflusse des

[1]) Langbein (Journ. f. prakt. Chem. Bd. 42, S. 361).

[2]) Wachtel (Chem.-Ztg. 1890, Bd. 14, S. 304).

[3]) Heyerdahl, P. Möller, Cod liver oil and chemistry, London u. Christiania 1895.

[4]) Zeitschr. f. anal. Chem. 1889, S. 491.

[5]) Lenz (Zeitschr. f. anal. Chem. 1889, S. 491).



Wassers, der Luft und des Lichtes geschützt, also in trockenem Zustande im Dunkeln luftdicht verschlossen aufbewahrt wird.

Die Wirkung von Bakterien, deren Zusammenhang mit der Ranzigkeit noch nicht sicher festgestellt erscheint, kann nur bei eiweiß- und vielleicht auch kohlehydrathaltigen Fetten zustande kommen. Höchstwahrscheinlich vermögen manche derselben den Spaltungs- und auch den Abbauprozeß zu fördern. C. Virchow, Gottstein u. a. sehen in den Bakterien die direkte oder indirekte Ursache des Ranzigwerdens der Fette, während Duclaux und namentlich Ritsert, Späth, Reinmann u. a. zu dem Schlusse kommen, daß Mikroorganismen keine Rolle beim Ranzigwerden der Fette spielen.

Die vorstehenden Erwägungen und Schlüsse erklären auch in befriedigender Weise, warum manche Fette leichter ranzig werden als andere, und warum selbst Fette gleichen Ursprungs in dieser Hinsicht untereinander variieren.

Das hauptsächlich aus Ölsäuretriglyzerid bestehende Olivenöl zum Beispiel wird in seinen geringwertigen Sorten, welche aus ungeschälten Oliven und durch stärkeres Pressen hergestellt werden, äußerst leicht und stark ranzig. Der Grund liegt darin, daß erstens der Abbauprozeß — ein wesentlicher Faktor der Ranzidität — in Beziehung zum Vorhandensein ungesättigter Fettsäuren steht, und daß zweitens die durch die Fabrikationsweise in das Öl übergegangenen Eiweißkörper und Fermente die Aufnahme von Wasser, die hydrolytische Spaltung und die Oxydation fördern.

Geringwertige Sesamölsorten verhalten sich ganz ähnlich. Feine, von Eiweiß und Schleimstoffen freie Oliven- und Sesamöle werden weitaus langsamer ranzig, weil das Eindringen atmosphärischer Feuchtigkeit längere Zeit dauert. Doch können auch solche Öle sehr ranzig werden.

Ähnliches gilt auch von den trocknenden Ölen. Enthalten diese Schleim- oder Eiweißstoffe und damit auch Feuchtigkeit, wie dies beim Leinöl vorzukommen pflegt, so gehen sie rasch zugrunde. Sind sie aber trocken, so sind sie weitaus haltbarer. Frisch gestrichenes Leinöl, welches der Luftfeuchtigkeit und dem Luftsauerstoffe eine große Oberfläche darbietet, zeigt häufig einen intensiven, an Önanthaldehyd und Oktylalkohol erinnernden Geruch und bei der Oxydation des Leinöles zum Zwecke der Linoleumfabrikation sind die Arbeitsräume von Akroleïngeruch erfüllt, ein sicheres Merkmal dafür, daß ein Spaltungsprozeß eingetreten ist, weil Akroleïn nur aus Glyzerin gebildet werden kann.

Die Tatsache, daß beispielsweise auch Kokosfett, ein an Ölsäureglyzerid armes Fett, unter Umständen intensiv ranzig werden

kann, findet ihre Erklärung darin, daß beim Kokosfette wegen seines Gehaltes an Glyzeriden niedriger Fettsäuren schon der einfache Spaltungsprozeß Fettsäuren liefert, welche wesentliche Träger der Ranzidität sind.

An dieser Stelle muß übrigens auch noch bemerkt werden, daß es schwierig ist, über eine gewisse Grenze hinaus durch den Geruch die größere oder geringere Ranzidität eines Fettes zu unterscheiden, weil viele Geruch gebende Substanzen die Eigentümlichkeit besitzen, durch Vermehrung ihrer Masse nicht stärker auf die Geruchsnerven zu wirken.

Vom Kakaofette ist es bekannt, daß es sehr schwer ranzig wird. Es widersteht nicht so sehr dem Spaltungsprozesse, als vielmehr dem Abbauprozesse, obwohl es ungefähr 30 Prozent Ölsäure enthält. Für diese Resistenz gegenüber dem Abbauprozesse ist die Ursache sehr wahrscheinlich in der chemischen Konstitution dieses Fettes gelegen. Kakaofett besteht vorwiegend aus mehrsäurigen Triglyzeriden, zum Unterschiede von vielen anderen Fetten, welche zumeist aus einsäurigen Glyzeriden bestehen. Die Triglyzeride des Kakaofettes sind vornehmlich derart konstituiert, daß auf je zwei Säurereste gesättigter Fettsäuren ein Säurerest der Ölsäure im Molekül vorkommt. Von solchen Glyzeriden sind zwei Strukturisomere möglich, nämlich:

$$1)\ \begin{array}{l} CH_2F \\ | \\ CH\text{Ö} \\ | \\ CH_2F \end{array} \quad \text{und} \quad 2)\ \begin{array}{l} CH_2\text{Ö} \\ | \\ CHF \\ | \\ CH_2F \end{array}$$

wobei F einen Säurerest einer gesättigten Fettsäure, Ö einen Ölsäurerest bedeutet. Welches der Strukturisomeren vorhanden ist, läßt sich schwer entscheiden, da die Schmelzpunkte beider einander sehr nahe liegen. Sind aber, was aus Gründen der Symmetrie, die in der Natur meist Gesetz ist, diese Glyzeride durch die Formel 1) gekennzeichnet, so ist der Ölsäurerest durch die beiden gesättigten Fettsäurereste geschützt und seine Doppelbindung ist den atmosphärilen Einflüssen nicht so leicht zugänglich, als wenn der Ölsäurerest endständig gelagert wäre.

In die chemische Konstitution vieler Glyzeride der Fette, insbesondere der mehrsäurigen Glyzeride, haben wir aber noch vielfach einen nur sehr geringen Einblick; es ist daher sehr leicht möglich, daß bei vielen Fetten ähnliche Umstände den Prozeß des Ranzigwerdens verzögern oder beschleunigen.

Der hydrolytische Spaltungsprozeß.

Die Fett- und Wachselemente lassen sich als Ester durch Eintritt von Wasser in das Molekül in Fettsäuren und Alkohol zerlegen. Dieser Vorgang heißt Hydrolyse oder Verseifung.

Der Eintritt des Wassers kann auf verschiedene Weise bewerkstelligt werden und zwar:

1. durch Einwirkung von Wasser bei höherem Atmosphärendruck,
2. durch Vermittlung von Säuren,
3. von Basen,
4. von Fermenten.

Da der hydrolytische oder Verseifungsprozeß vornehmlich an den Fettelementen studiert wurde, so sei er bei diesen zuerst näher betrachtet.

Hydrolyse der Fette.

Wenn die Fette kurzweg als Gemische der Fettelemente aufgefaßt werden, so läßt sich die Hydrolyse durch folgende, den Endzustand des Prozesses ausdrückende Gleichung darstellen:

$$\begin{array}{c} R'COOH_2C \\ | \\ R''COOHC \\ | \\ R'''COOH_2C \end{array} + \begin{array}{c} HOH \\ \\ HOH \\ \\ HOH \end{array} = \begin{array}{c} R'COOH \\ \\ R''COOH \\ \\ R'''COOH \end{array} + \begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH. \end{array}$$

Es wäre von vornherein zu erwarten, daß der hydrolytische Prozeß nicht direkt zu diesem Endzustande führt und zwar schon deshalb, weil das Glyzerin neben zwei primären Hydroxylen ein sekundäres besitzt, letzteres aber der Hydrolyse gegenüber sich resistenter erweisen kann, als die ersteren. Schon dieser Umstand würde die Vermutung nahe legen, daß der Gesamtvorgang sich vornehmlich in zwei Phasen abspielt und zwar:

1. in der Abspaltung der Fettsäurereste R' und R''' vom primären Hydroxyl unter Bildung eines Monoglyzerides

$$\begin{array}{rllrl} R'COOH_2C & HOH & & R'COOH & HOH_2C \\ | & & & & | \\ R''COOHC\ + & & = & & +\ R''COOHC \\ | & & & & | \\ R'''COOH_2C & HOH & & R'''COOH & HOH_2C \end{array}$$

2. in der Abspaltung des Fettsäurerestes R″ vom sekundären Hydroxyl unter Bildung von Glyzerin

$$\begin{array}{r} HOH_2C \\ | \\ R''COOHC \\ | \\ HOH_2C \end{array} + HOH = R''COOH + \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH. \end{array}$$

Nach allen bisher gewonnenen Erfahrungen ist es aber auch möglich, daß sich der Prozeß in den drei Phasen, welche durch Mono- und Diglyzeride hindurchführen, abspielt. Die bis jetzt ausgeführten Untersuchungen von Lewkowitsch haben dargelegt, daß eine sofort bis zu Glyzerin gehende Verseifung nicht notwendig erfolgt. Daß bei der Verseifung der Abbau zu Mono- und Diglyzeriden vorher erfolgt, ist wahrscheinlich; keineswegs ist dies jedoch zweifellos nachgewiesen.

Weder die theoretischen Arbeiten noch die dahin abzielenden, experimentellen Versuche, eine stufenweise Verseifung analytisch nachzuweisen, sind ohne Widerspruch geblieben. Sie ermöglichen daher keine endgültigen Schlüsse.[1])

Wir lassen im nachfolgenden eine Studie von Emil Abel über die „Theorie der Triglyzeridverseifung" folgen, welche die in Betracht kommenden, theoretischen Forschungsergebnisse kritisch würdigt.

Theorie der Triglyzeridverseifung.[2])

Als Verseifung bezeichnet man sowohl die Zerlegung von Estern in Alkohol und freie Säure unter gleichzeitiger Wasseraufnahme, als auch deren Zersetzung in Alkohol und das Salz der betreffenden Säure bei Einwirkung einer Base:

$$\text{Ester} + H_2O = \text{Alkohol} + \text{Säure} \quad \ldots\ldots \quad a)$$
$$\text{Ester} + \text{Base} = \text{Alkohol} + \text{Salz} \quad \ldots\ldots \quad b)$$

[1]) Cf. Journ. f. prakt. Chemie 1897, S. 429; 1898, S. 113. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 36, S. 175. Ferner: Balbiano, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 36, S. 1571.

[2]) Der Ausdruck Tri-, bezw. Di- und Monoglyzerid ist insofern wenig glücklich gewählt, als es nicht die Glyzerylgruppe, sondern die Acylgruppe ist, die im Moleküle dreimal, bzw. zwei- und einmal erscheint: da jedoch diese Nomenklatur in der Literatur vielfach üblich ist, so glaubte ich sie auch im folgenden beibehalten zu sollen. E. Abel.

Die theoretische Untersuchung beider Reaktionen hat für das Lehrgebäude der theoretischen Chemie wertvolle Bausteine geliefert; insbesondere der Vorgang der Esterbildung und des Esterzerfalles nach der Gleichung:

$$\text{Ester} + H_2O \rightleftarrows \text{Alkohol} + \text{Säure},$$

in der die beiden Pfeile die Umkehrbarkeit der Reaktion andeuten sollen, wurde schon zu Beginn der sechziger Jahre des vergangenen Jahrhunderts von Berthelot und Péan de St. Gilles[1]) an dem Beispiele der Bildung von Äthylacetat aus Essigsäure und Alkohol eingehend untersucht und ist für unsere Kenntnisse unvollständiger, umkehrbarer Reaktionen und des chemischen Gleichgewichtszustandes bedeutungsvoll geworden. Als Bedingung dieses Gleichgewichtes bei gegebener Temperatur verlangt das Massenwirkungsgesetz die Beziehung

$$\frac{\frac{(\text{Alkohol})}{V} \cdot \frac{(\text{Säure})}{V}}{\frac{(\text{Ester})}{V} \cdot \frac{(H_2O)}{V}} = \text{Konst.} = K,$$

wenn die Klammerausdrücke die Anzahl g-Mole der Reaktionsbestandteile im Gleichgewicht bezeichnen und V das Volumen der homogenen Gleichgewichtsmischung bedeutet. Da dieses Gleichgewicht, wie unmittelbar ersichtlich, vom Reaktionsvolumen unabhängig ist, so wird es sich um so mehr von links nach rechts verschieben, je mehr die Wasserkomponente überwiegt. Lassen wir daher die Reaktion bei besonders hohem Wasserüberschusse, in verdünnter wässeriger Lösung, vor sich gehen, in der die H_2O-Konzentration bereits so groß geworden sein mag, daß ein durch den chemischen Vorgang bedingter Wasserverbrauch sie nicht irgend merklich ändert, so kann das Gleichgewicht so weit nach der Seite der Reaktionsprodukte Alkohol und Säure verschoben sein, daß der Zerfall des Esters in seine Bestandteile praktisch vollständig verläuft; nach durchgeführter Verseifung ist dann im Reaktionsgemisch unverseifter Ester analytisch nicht mehr nachweisbar, oder mit anderen Worten, die Verseifungsprodukte stehen zu der ursprünglich vorhandenen Estermenge im Äquivalentverhältnisse.

Betrachten wir das Gleichgewicht vom kinetischen Standpunkte, so ist die Gleichgewichtslage durch die Gleichheit der Umsetzungsgeschwindigkeit der verschwindenden und entstehenden Molekülgattungen definiert, die Geschwindigkeit der

---

[1]) Ann. chim. phys. 65 u. 66 (1862), 68 (1863). Vgl. Nernst, Theor. Chemie, III. Aufl., S. 417 ff.

Gleichgewichtseinstellung hingegen, die Reaktionsgeschwindigkeit, durch die Differenz dieser beiden Partialgeschwindigkeiten gegeben, von denen jede proportional ist dem Produkte aus den Konzentrationen sämtlicher am betreffenden Umsatz beteiligten Moleküle; Molekülkoeffizienten erscheinen selbstverständlich als Konzentrationspotenzen. Im speziellen Fall der Reaktion a) lautet also die Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit v der Verseifung der Ester

$$v = k_1 \frac{(\text{Ester})(\text{H}_2\text{O})}{V^2} - k_2 \frac{(\text{Alkohol})(\text{Säure})}{V^2},$$

wobei

$$\frac{k_1}{k_2} = K.$$

Praktisch vollständiges Gleichgewicht drückt sich kinetisch dadurch aus, daß die Geschwindigkeit der Rückbildung der umgesetzten Stoffe aus den entstandenen Stoffen verschwindend ist, praktisch also gleich Null gesetzt werden kann. Dann fällt in der Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit das subtraktive Glied weg, und für die Geschwindigkeit der Hydrolyse der Ester in verdünnter, wässeriger Lösung erhalten wir in diesem Falle:

$$v = k_1 \ [\text{Ester}][\text{H}_2\text{O}],$$

wenn die eckigen Klammern direkt Konzentrationen, d. i. g-Mole pro Liter bedeuten. Da überdies, wie schon erwähnt, unter diesen Verhältnissen die Konzentration des Wassers $[\text{H}_2\text{O}]$ als konstant gelten kann, so können wir setzen:

$$k_1 [\text{H}_2\text{O}] = k,$$

woraus für die hier erörterte, vollständige Verseifung eines Esters unter dem Einfluß von Wasser das einfache Gesetz folgt, daß dieselbe bei konstanter Temperatur proportional der jeweilig vorhandenen Estermenge vor sich geht:

$$v = -\frac{d\,[\text{Ester}]}{dt} = k\,[\text{Ester}].$$

Die genannte Reaktion ist wohl eine bimolekulare; da aber unter den betreffenden Versuchsbedingungen die Zahl der in ihrer Konzentration variablen Moleküle nur 1 beträgt, so reiht sie sich den uni- oder monomolekularen Reaktionen an, deren typischer Verlauf stets gegeben ist durch die Differentialgleichung:

$$-\frac{dc}{dt} = kc,$$

wenn c die momentane Konzentration bedeutet.

Die genannte Art der Verseifung durch Wasser erfolgt nun aber sehr träge; sie kann wesentlich beschleunigt werden durch Katalysatoren, d. h. durch Zusätze, die, ohne irgendwie die Gleichgewichtslage zu tangieren, die Gleichgewichtseinstellung beschleunigen, indem sie eine Vergrößerung der Geschwindigkeitskonstante k herbeiführen. In unserem Falle wirken als Katalysatoren $H^{\cdot}$-Ionen, wie sie der wässerigen Esterlösung etwa in Form von Salzsäure zugefügt werden können. Ostwald[1]), der diese Verhältnisse sehr eingehend untersucht hat, fand, daß die Geschwindigkeit der Esterspaltung nahe proportional der Konzentration der $H^{\cdot}$-Ionen ist, daß also die Verseifung unter sonst gleichen Verhältnissen in um so höherem Grade beschleunigt wird, je stärker die zugesetzte Säure elektrolytisch dissoziiert ist. Durch diese Wirkungsweise der $H^{\cdot}$-Ionen wird die „Katalyse der Ester" zu einem methodisch brauchbaren und unter Umständen sehr wertvollen Hilfsmittel für die Bestimmung der $H^{\cdot}$-Ionen-Konzentration, als deren direktes Maß die Geschwindigkeit angesehen werden kann, mit welcher beispielsweise Methylacetat, der fraglichen Lösung zugesetzt, katalytisch gespalten wird.

Bei Vollständigkeit des Verlaufes von Reaktion a) ist notwendig auch Reaktion b) vollständig, welch letztere wir unter Voraussetzung einwertiger Ester und der Verseifung beispielsweise mittels Kalilauge zur Kennzeichnung der Gleichgewichtslage auch in die beiden Phasen zerlegt denken können:

$$\text{Ester} + H_2O = \text{Alkohol} + \text{Säure},$$
$$\text{Säure} + KOH = \text{K-Salz} + H_2O,$$

woraus hervorgeht, daß dann auch die Verseifung im eigentlichen engeren Sinne, Behandlung der Ester mit Lauge, zu einer praktisch vollständigen Aufspaltung der Ester führt, da ja der Neutralisationsvorgang, der Esterspaltung durch Wasser nachfolgend gedacht, letztere Reaktion theoretisch sogar noch weiter zugunsten der Alkoholbildung verschiebt, indem, von diesem Standpunkte aus, die Gegenwart von KOH in ihrem Effekte eine sehr weitgehende Herabminderung der Säurekonzentration, also eine analytisch allerdings belanglose Störung des Gleichgewichtes im eben genannten Sinne bewirkt.

Diese Vollständigkeit der Verseifung mittels Alkali erlaubt demnach auch in diesem Falle die Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit in der vereinfachten Form zu schreiben:

$$v = -\frac{d\,[\text{Ester}]}{dt} = k'\,[\text{Ester}]\,.\,[\text{Base}]\,.$$

---

[1]) J. pr. Chem. Bd. 2, S. 28 (1883), S. 449.

Die allen Basen gemeinsam zukommende, verseifende Eigenschaft legt nun unmittelbar den Gedanken nahe, daß es nicht die Base als solche, sondern der allen Basen gemeinsame Bestandteil, das OH'-Ion ist, welches in Wirklichkeit verseift, so daß an Stelle von [Base] in obiger Gleichung die jeweilige $[OH']$-Konzentration zu treten hat; diese ist ihrerseits wieder gleich der mit dem jeweiligen Dissoziationsgrad α multiplizierten, titrimetrisch bestimmbaren Gesamtkonzentration $[BOH] = [Base]$, so daß wir richtiger zu schreiben haben:

$$v = k'\alpha\,[Ester] \,.\, [BOH],$$

worin α im allgemeinen mit dem Reaktionsfortschritte variiert. Nur in dem Fall, daß die durch die Verseifung verschwindende Base und das hierfür entstehende Neutralsalz BS (B-Salz des Säure-Bestandteils S des Esters) gleiche oder annähernd gleiche Dissoziationskonstanten besitzen, bleibt α konstant; denn dann ist[1]) in leicht verständlicher Bezeichnung nach dem Massenwirkungsgesetze

$$K[BOH] \,.\, (1-\alpha) = [BOH]\,\alpha([BOH]\,\alpha + [BS]\,\alpha')$$
$$K[BS] \,.\, (1-\alpha') = [BS]\,\alpha'([BOH]\,\alpha + [BS]\,\alpha'),$$

woraus durch Division und Kürzung unmittelbar folgt

$$\alpha = \alpha'$$

und weiterhin

$$\alpha = f([BOH] + [BS]) = f(C) = \text{Konst.}$$

wenn C die Gesamtkonzentration an Base und Neutralsalz bedeutet, die während der Verseifung naturgemäß konstant bleibt. Ist nun aber das entstehende Neutralsalz BS etwa vom Typus KCl, also ein starker Elektrolyt, so wird die Gleichheit der Dissoziationskonstanten von BOH und BS dann eintreten, wenn die Verseifung mit starken Basen erfolgt, die, verglichen mit BS, in gleichen Verdünnungen gleich stark (in genügender Verdünnung so gut wie vollständig) dissoziiert sind. Unter diesen mit den üblichen Laboratoriumsversuchen übereinstimmenden Verhältnissen der Verseifung etwa mit Kalilauge, Natronlauge oder Barytwasser, aber auch nur unter diesen Verhältnissen, kann in der Geschwindigkeitsgleichung α in die Konstante einbezogen werden, so daß wir dann beispielsweise bei Verseifung mit NaOH, von der Konzentration [NaOH], erhalten:

$$v = -\frac{d\,[Ester]}{dt} = k\,[Ester]\,[NaOH].$$

[1]) Vgl. Nernst, Theor. Chemie, III. Aufl., S. 473, 518.

Im folgenden soll nur von dieser letzteren Form Gebrauch gemacht werden, doch glaubte ich den Hinweis nicht übergehen zu dürfen, daß hierin schon implizite gewisse Voraussetzungen enthalten sind, im allgemeinen die Bedingung der Verseifung mit starken Basen, wo also nach obigem die Abnahme der OH'-Ionen mit der Abnahme des Gesamt-Alkalititers gleichen Schritt hält. Und wir erkennen aus diesem Hinweise, daß, ähnlich wie die Verseifungsgeschwindigkeit bei Gegenwart von katalysierender Säure zur Ermittlung der $H^{\cdot}$-Konzentration dienen kann, sie bei Gegenwart von verseifender Base über die Größe der OH'-Konzentration, also über die Stärke der betreffenden Base Aufschluß zu geben vermag, so daß der Verseifungsprozeß in zweifacher Beziehung als ein für physikalisch-chemische Untersuchungen sehr wertvolles, quantitatives Ionenreagens Verwendung findet.

Die vorangegangenen Bemerkungen geben in aller Kürze die Theorie der Verseifung von Estern einwertiger Alkohole in homogener, wässeriger Lösung wieder. Gehen wir nun zu mehrwertigen Alkoholen über, so lautet die Bruttogleichung der Verseifung ganz analog wie vorhin, je nach der speziellen Art der Durchführung, entweder

$$\text{Ester} + n\,H_2O = \text{Alkohol} + n\,\text{Säure}$$

oder

$$\text{Ester} + n\,\text{Base} = \text{Alkohol} + n\,\text{Salz},$$

wenn n die Zahl der acylierten Hydroxylgruppen im Alkohol bedeutet. Schließt sich die theoretische Behandlung des Gleichgewichts dieser beiden Vorgänge bezüglich Weges und Endergebnisses genau den Betrachtungen für einwertige Alkohole an, so ergibt sich bei ihrer kinetischen Behandlung eine neue Frage, welche lautet: Erfolgt die Verseifung von Estern n-wertiger Alkohole in Säure und n-wertigen Alkohol direkt oder stufenweise? Für Triglyzeride, die ja für uns hier allein in Betracht kommen, hätten wir also den Reaktionsmechanismus ($R = $ Säureradikal, z. B. CH_3CO):

$$C_3H_5(OR)_3 + 3\,H_2O = C_3H_5(OH)_3 + 3\,RO.H$$

oder aber

$$\left.\begin{array}{l} C_3H_5(OR)_3 + H_2O = C_3H_5(OH)(OR)_2 + RO.H \\ C_3H_5(OH)(OR)_2 + H_2O = C_3H_5(OH)_2(OR) + RO.H \\ C_3H_5(OH)_2(OR) + H_2O = C_3H_5(OH)_3 + RO.H \end{array}\right\} c)$$

bzw.

$$C_3H_5(OR)_3 + 3\,NaOH = C_3H_5(OH)_3 + 3\,RO.Na$$

oder aber

$$C_3H_5(OR)_3 + NaOH = C_3H_5(OH)(OR)_2 + RO.Na \text{ usw.,} \quad d)$$

wobei jedoch schon an dieser Stelle ausdrücklich bemerkt sei, daß diese hier angenommene, doppelte Möglichkeit des Reaktionsverlaufes nicht unbedingt jede andere Möglichkeit ausschließen soll. Im Grunde genommen ist, insbesondere bei komplizierteren Fällen, jede Aufstellung eines Reaktionsmechanismus ohne experimentellen Entscheid, lediglich auf Grund eines gewissen „chemischen Gefühls", unstatthaft. Die Kinetik der Fettverseifung hat, wie wir sehen werden, hierfür ein lehrreiches Beispiel erbracht.

Zur Theorie der partiellen Verseifung der Triglyzeride liegt zunächst von A. C. Geitel[1]) eine ziemlich ausführliche Untersuchung vor, nachdem wohl zuerst Alder Wright[2]) auf die Wahrscheinlichkeit einer derartigen stufenweisen Zerlegung hingewiesen hatte; die Geitelschen Arbeiten gaben in der Folge Anlaß zu mehrfachen Diskussionen, die jedoch vorwiegend die analytische Nachweisbarkeit und Bestimmung eventuell vorhandener Di- und Monoglyzeride bei unvollkommener Verseifung zum Gegenstande hatten, weniger aber die physikalisch-chemische Seite der Frage betrafen. Im folgenden soll, ohne Anspruch auf Vollständigkeit der Literaturzusammenstellung, in kurzer Übersicht, vorerst an der Hand der Geitelschen Arbeiten, eine Kritik der hauptsächlichen Ergebnisse gebracht werden, die hinsichtlich der Triglyzeridverseifung in physikalisch-chemischer Beziehung in Betracht kommen.

Hierbei mag, da obige Formeln ihrer Ableitung nach nur für homogene Lösungen gelten, zunächst Homogenität der Lösung vorausgesetzt sein; und da die Reaktionen *c*) und *d*) nicht nur nach Größe der betreffenden Geschwindigkeitskoeffizienten, sondern auch in ihrem Mechanismus Verschiedenheiten aufweisen können, so sollen beide Prozesse getrennt erörtert werden. —

Geitel wählt für die Verseifung in wässeriger Lösung als Versuchsmaterial die Acetine, also die Essigsäureglyzerinester, deren Darstellung (durch Einwirkung von Essigsäure auf Glyzerin unter Erhitzen) und Eigenschaften er genau untersucht hatte.[3]) Die Verseifungsgeschwindigkeit des Triacetins in wässeriger (salzsaurer) Lösung war schon vor ihm von R. Löwenherz[4]) im Anschluß an eine Arbeit von A. de Hemptinne[5]) gemessen worden. Die erhaltenen Ergebnisse gelten in erster Linie nur für dieses

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 55 (1897), 429; 57 (1898) 113. Die beiden Arbeiten sollen im folgenden nach den Jahreszahlen 1897, 1898 bezeichnet werden.

[2]) Animal and vegetable fats and oils, London 1894.

[3]) Journ. f. prakt. Chem. 55 (1897), 417.

[4]) Zeitschr. f. physik. Chem., 15 (1894), 389.

[5]) Zeitschr. f. physik. Chem., 13 (1894), 561.

spezielle Triglyzerid; die Berechtigung ihrer Verallgemeinerung auf die Zersetzung der Triglyzeride überhaupt, soweit sich deren Verseifung in wässeriger Phase untersuchen läßt, ist also wohl nur eine bedingte. Eine Übertragung der gewonnenen Schlüsse auf nichtwässerige Lösungsmittel ist gleichfalls von vornherein nicht statthaft.

I. Verseifung von Glyzeriden (Acetinen) in wässeriger Lösung durch Wasser.

Da die Verseifung durch reines Wasser, abgesehen von ihrer Langsamkeit, infolge der Entstehung von $H^{\cdot}$-Ionen während des Verseifungsprozesses einen Fall von Selbstbeschleunigung, von Autokatalyse vorstellen würde, so muß, um die dadurch entstehenden Komplikationen hintanzuhalten, ein merklicher Zuwachs von $H^{\cdot}$-Ionen durch Gegenwart reichlicher, schon anfangs vorhandener $H^{\cdot}$-Ionen überlagert werden. Dies geschieht durch Zusatz einer starken Säure, z. B. Salzsäure, wodurch überdies die elektrolytische Dissoziation der sich bildenden (schwachen) Säure, in unserem Falle Essigsäure, noch außerordentlich herabgedrückt wird.

Ist bei Annahme stufenweiser Verseifung k_3 die Geschwindigkeitskonstante der Verseifung von Triglyzerid zu Diglyzerid, k_2 jene für die Verseifung von Diglyzerid zn Monoglyzerid, k_1 die Konstante für die Verseifung von Monoglyzerid zu Glyzerin und der betreffenden Säure, ist a die Anfangskonzentration des Triglyzerids zur Zeit $t=0$, sind z, y, x die Konzentrationsabnahmen, also $a-z$, $z-y$, $y-x$ die Konzentrationen von Triglyzerid, bzw. Di- und Monoglyzerid, zur Zeit t, dann ist der Reaktionsverlauf gegeben durch die drei simultanen Differentialgleichungen:

$$\frac{dz}{dt} = k_3 (a - z) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_2 (z - y) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (y - x) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

(1) gibt umgeformt

$$\frac{dz}{a-z} = k_3 dt \quad \text{und integriert}$$

$$-\ln (a - z) = k_3 t + C; \quad \text{nach den Anfangsbedingungen ist}$$

$$-\ln a = C, \quad \text{und daher}$$

$$ln \frac{a}{a-z} = k_3 t$$

$$z = a(1 - e^{-k_3 t}) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1')$$

In (2) eingesetzt, erhalten wir

$$\frac{dy}{dt} = k_2 [a(1 - e^{-k_3 t}) - y] \quad \text{oder umgeformt}$$

$$\frac{dy}{dt} = -k_2 y + k_2 a(1 - e^{-k_3 t}).$$

Da die rechte Seite dieser Differentialgleichung eine lineare Funktion von y ist, ihr also die Form $\frac{dy}{dt} = \varphi(t)\, y + \psi(t)$[1]) zukommt, so lautet ihr Integral:

---

[1]) Die Integration dieser Differentialgleichung ist bekanntlich sehr einfach. Wir führen zunächst eine neue Funktion η ein, so daß

$$\eta' = \frac{d\eta}{dt} = \varphi(t) \cdot \eta; \quad \text{dann ist}$$

$$\int \frac{d\eta}{\eta} = \int \varphi(t)\, dt$$

$$ln \eta = \int \varphi(t)\, dt + \text{konst.}$$

$$\eta = c_1 e^{\int \varphi(t)\, dt}$$

Nun setzen wir unter abermaliger Einführung einer neuen Funktion u

$$y = u\eta \quad \text{oder}$$

$$\frac{dy}{dt} = u'\eta + u\eta'.$$

Eingesetzt in unsere Differentialgleichung erhalten wir:

$$u'\eta + u\eta' = \varphi(t)\, u\, \eta + \psi(t)$$

oder unter Berücksichtigung der erstgenannten Beziehung

$$u'\eta = \psi(t)$$

$$u = c_1^{-1} \int e^{-\int \varphi(t)\, dt} \psi(t)\, dt + c_2$$

$$y = e^{\int \varphi(t)\, dt} \left[\int e^{-\int \varphi(t)\, dt} \psi(t)\, dt + C \right].$$

In unserer obigen Differentialgleichung ist

$$\varphi(t) = -k_2$$

$$\psi(t) = k_2 a \left(1 - e^{-k_3 t}\right).$$

$$y = e^{\int -k_2 dt}\left[\int e^{\int k_2 dt} k_2 a \left(1 - e^{-k_3 t}\right) dt + C\right]$$

$$= e^{-k_2 t}\left[a\left(e^{k_2 t} - \frac{k_2}{k_2 - k_3} e^{(k_2 - k_3) t}\right) + C\right]$$

$$= a\left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_3} e^{-k_3 t}\right) + e^{-k_2 t} \cdot C$$

Da für $t = 0$, $y = 0$, so ist

$$C = -a\left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_3}\right) = a \frac{k_3}{k_2 - k_3}; \text{ mithin:}$$

$$\underline{y = a\left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_3} e^{-k_3 t} + \frac{k_3}{k_2 - k_3} e^{-k_2 t}\right).} \quad . \quad . \quad (2')$$

In (3) eingesetzt, erhalten wir:

$$\frac{dx}{dt} = -k_1 x + k_1 a \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_3} e^{-k_3 t} + \frac{k_3}{k_2 - k_3} e^{-k_2 t}\right)$$

und, auf gleiche Weise wie oben, integriert:

$$x = e^{\int -k_1 dt}\left[\int e^{\int k_1 dt} \cdot k_1 a \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_3} e^{-k_3 t} + \frac{k_3}{k_2 - k_3} e^{-k_2 t}\right) dt + C\right]$$

$$a = \left(1 - \frac{k_1 k_2}{(k_2 - k_3)(k_1 - k_3)} e^{-k_3 t} + \frac{k_1 k_3}{(k_2 - k_3)(k_1 - k_2)} e^{-k_2 t}\right) + e^{-k_1 t} \cdot C$$

Da für $t = 0$, $x = 0$, so ist, wie man nach einigen Umformungen findet,

$$C = -a \frac{k_2 k_3}{(k_1 - k_3)(k_1 - k_2)}; \text{ und mithin}$$

$$\underline{x = a\left(1 - \frac{k_1 k_2}{(k_2 - k_3)(k_1 - k_3)} e^{-k_3 t} + \frac{k_1 k_3}{(k_2 - k_3)(k_1 - k_2)} e^{-k_2 t} - \frac{k_2 k_3}{(k_1 - k_3)(k_1 - k_2)} e^{-k_1 t}\right)} \quad (3')$$

Aus den Gleichungen (1'), (2'), (3') lassen sich die jeweiligen Konzentrationen der einzelnen Glyzeride leicht durch einfache Substitution berechnen. Wollen wir andererseits, wie Geitel dies tut, y und x durch z ausdrücken, so substituieren wir nach (1')

$$e^{-k_3 t} = \frac{a - z}{a}, \text{ und daher}$$

$$e^{-k_2 t} = \left(\frac{a - z}{a}\right)^{\frac{k_2}{k_3}} = \left(\frac{a - z}{a}\right)^{\frac{1}{n_2}}$$

$$e^{-k_1 t} = \left(\frac{a - z}{a}\right)^{\frac{k_1}{k_3}} = \left(\frac{a - z}{a}\right)^{\frac{1}{n_1}},$$

indem wir der Vereinfachung halber

$$\frac{k_3}{k_2} = n_2 \text{ und } \frac{k_3}{k_1} = n_1$$

setzen; wir erhalten so:[1])

$$\left.\begin{aligned}
z &= a - (a - z) \\
y &= a + \frac{1}{n_2 - 1}(a - z) - \frac{n_2}{n_2 - 1} a^{\frac{n_2 - 1}{n_2}} (a - z)^{\frac{1}{n_2}} \\
x &= a - \frac{1}{(n_2 - 1)(n_1 - 1)}(a - z) \\
&\quad + \frac{n_2^2}{(n_2 - 1)(n_1 - n_2)} a^{\frac{n_2 - 1}{n_2}} (a - z)^{\frac{1}{n_2}} - \frac{n_1^2}{(n_1 - 1)(n_1 - n_2)} a^{\frac{n_1 - 1}{n_1}} (a - z)^{\frac{1}{n_1}}
\end{aligned}\right\} \quad (4)$$

und addiert:

$$x + y + z = X = 3a + \frac{2n_1 + n_2 - n_1 n_2 - 3}{(n_2 - 1)(n_1 - 1)}(a - z)$$

$$+ \frac{n_2(2n_2 - n_1)}{(n_2 - 1)(n_1 - n_2)} a^{\frac{n_2 - 1}{n_2}} (a - z)^{\frac{1}{n_2}} - \frac{n_1^2}{(n_1 - 1)(n_1 - n_2)} a^{\frac{n_1 - 1}{n_1}} (a - z)^{\frac{1}{n_1}} . \quad (5)$$

X ist die zur Zeit t vorhandene Säurekonzentration, ist also direkt titrierbar; $(a - z)$, die jeweilig vorhandene Triglyzeridmenge, ist demnach nach Gleichung (5) aus dem jeweiligen Titer und dem Verhältnisse der Geschwindigkeitskoeffizienten berechenbar. Dieses Verhältnis der Geschwindigkeitskoeffizienten sucht Geitel durch Verfolgung des Reaktionsverlaufes bei der Verseifung von Mono-, Di- und Triglyzerid dadurch zu bestimmen, daß er in den beiden letzten Fällen nur das erste Stadium der Verseifung — Verseifungsperiode während der ersten 2, bzw. $6^1/_2$ Stunden, bei 25° C. — berücksichtigt. Immerhin wird man unter diesen Verhältnissen eine strenge Konstanz infolge der auch im Anfangsstadium bei Tri- und Diglyzerid nicht zu vermeidenden und wohl auch nicht zu vernachlässigenden, weitergehenden Verseifung nicht erwarten dürfen. Ich gebe im folgenden die bezüglichen Versuche Geitels wieder. Die Verseifung erfolgte durchwegs bei Gegenwart von zehntelnormaler Salzsäure bei 25° C. a bedeutet bei Diglyzerid die Hälfte, bei Triglyzerid ein Drittel der zur vollständigen Verseifung nötigen Anzahl Kubikzentimeter titrierter zehntelnormaler Barythydrat-Lösung; X dagegen ist unmittelbar gleich der zur Neutralisation der entstehenden Säure

[1]) Geitel (1898) gelangt auf einem nur formal verschiedenen Wege zu denselben Formeln, die allerdings in ihrer Endfassung ein Versehen (und auch einen Druckfehler) enthalten; nur dadurch, daß Geitel in der Folge $a = 1$ setzt, fällt der Fehler aus der Rechnung heraus.

verbrauchten Titerlösung (Gesamtsäuretiter minus Titer der ursprünglichen Salzsäure). Diese Rechnungsart ist bei Annahme stufenweiser Verseifung die allein einwandfreie, da nicht mit Gramm-Äquivalenten, sondern mit Gramm-Molen zu rechnen ist und unter der Voraussetzung partiellen Reaktionsverlaufes ein Äquivalent entstehender Säure zwei, bzw. drei Äquivalenten verseiften Glyzerids entspricht. Bei der Verseifung mit Wasser, die auch bei tatsächlich quadrimolekularem Verlaufe wegen der Konstanz der H_2O - Konzentration nach monomolekularem Schema erfolgen müßte, drückt sich die Verschiedenheit des Reaktionsmechanismus einzig und allein in der Verschiedenheit des gegenseitigen Äquivalentverhältnisses aus; in seiner ersten Arbeit, auf die ich weiterhin noch zurückkomme, hat Geitel dies nicht beachtet und seine dort[1]) gezogenen Schlüsse entbehren daher der Begründung. Im vorliegenden Falle rechnet Geitel richtig nach der Formel

$$-\frac{d\,(\text{Glyzerid})}{dt} = \frac{dX}{dt} = k\,(a - X),\quad k = \frac{1}{t}\log\frac{a}{a - X}. \qquad (6)$$

Kolumne 4 der folgenden Tabellen zeigt den mit Hilfe dieser Formel berechneten Wert von k.

Monoacetin.

Tabelle 1.[2])

Temperatur 25° C.

$a = 167{\cdot}20$ ccm $Ba(OH)_2$ 0·1 n-HCl

1	2	3	4
t in 5 Min.	Verbrauchte ccm $Ba(OH)_2$	X	$k = \frac{1}{t}\log\frac{a}{a-X}$
0	47·65	0	—
12	53·03	5·38	0·001167
30	58·05	10·40	0·000929
60	67·65	20·00	0·000922
75	73·20 (?)	25·55	0·000960 (?)
108	81·85	34·20	0·000920
132	88·30	40·65	0·000916
		Mittelwert	0·000969

[1]) (1897), pag. 432.

[2]) (1898) Tab. I.

Tabelle 2.[1])

Temperatur 25° C.

$a = 55{\cdot}71$ ccm $Ba(OH)_2$ 0·1 n-HCl

1	2	3	4
t in 5 Min.	Verbrauchte ccm $Ba(OH)_2$	X	$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-X}$
0	47·65	0	—
6	48·50	0·85	0·001112
18	49·70	2·05	0·000905
27	50·70	3·05	0·000906
39	52·29 (?)	4·55	0·000949 (?)
51	53·20	5·55	0·000894
			Mittelwert 0·000953

Diacetin.

Tabelle 3.[2])

Temperatur 25° C.

$a = 44{\cdot}93$ ccm $Ba(OH)_2$ 0·1 n-HCl

1	2	3	4	5
t in 5 Min.	Verbrauchte ccm $Ba(OH)_2$	X	$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-X}$	$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-\frac{X}{2}}$
0	23·83	0	—	—
7	25·30	1·47	0·002064	0·00102
12	26·20	2·37	0·001961	0·00097
18	27·20	3·37	0·001881	0·00092
25	28·45	4·62	0·001884	0·00092
33	29·70	5·87	0·001842	0·00089
54	32·95	9·12	0·001825	0·00086
65	35·35	11·52	0·001830	0·00092
80	36·80	12·97	0·001849	0·00084
				Mittelwert 0·00092

[1]) (1898) Tab. II.
[2]) (1898) Tab. III.

Tabelle 4.[1])

Temperatur 25° C.

$a = 29{\cdot}95$ ccm $Ba(OH)_2$ 0·1 n-HCl

1	2	3	4	5
t in 5 Min.	Verbrauchte ccm $Ba(OH)_2$	X	$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-X}$	$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-\frac{X}{2}}$
0	23·83	0	—	—
4	24·38	0·55	0·002012	0·00101
8	24·90	1·07	0·001963	0·00098
12	25·38	1·55	0·001924	0·00095
20	26·35	2·52	0·001829	0 00093
36	27·85 (?)	4·02	0·00177 (?)	0·00084 (?)
60	30·52	6·69	0·001829	0·00086
80	32·50	8·67	0·001855	0·00085
			Mittelwert	0·00092

Triacetin.

Tabelle 5.[2])

Temperatur 25° C.

$a = 23{\cdot}27$ ccm $Ba(OH)_2$ 0·1 n-HCl

1	2	3	4	5
t in 5 Min.	Verbrauchte ccm $Ba(OH)_2$	X	$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-X}$	$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-\frac{X}{3}}$
0	49·98	0	—	—
3	50·40	0·42	0·00264	0·00087
6	50·90	0·92	0·00285	0·00096
9	51·30	1·32	0·00281	0·00092
13	51·60	1·62	0·00241	0·00078
17	52·06	2·08	0·00239	0·00077
21	52·40	2·42	0·00229	0·00073
24	52·75	2·77	0·00229	0·00073
			Mittelwert	0·00082

[1]) (1898) Tab. IV.
[2]) (1898) Tab. V.

Tabelle 6.[1])

Temperatur 25° C.

$a = 11{\cdot}12$ ccm $Ba(OH)_2$ 0·1 n-HCl

1	2	3	4	5
t in 5 Min.	Verbrauchte ccm $Ba(OH)_2$	X	$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a - X}$	$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a - \frac{X}{3}}$
0	47·65	0	—	—
3	47·76	0·21	0·00276	0·00091
6	47·92	0·41	0·00278	0·00090
9	48·14	0·59	0·00263	0·00086
12	48·22	0·67(?)	0·00225	0·00073 (?)
18	48·60	1·05	0·00239	0·00077
22	48·83	1·28	0·00241	0·00077
			Mittelwert	0·00082

Wir erkennen, daß die Konstanz in Kolumne 4 in allen Fällen eine annehmbare ist; die wirkliche Reaktionskonstante würde sich allerdings erst aus einer Extrapolation auf die Zeit $t = 0$ ergeben. Auf diese hat Geitel jedoch verzichtet, da bei den ersten Messungen jeder Versuchsreihe die zur Titration gelangten Essigsäuremengen nur verhältnismäßig klein waren und daher kleine Ablesungsfehler große Abweichungen im Resultate zur Folge haben konnten und sich, wie es schien, deutlich eine Anfangsbeschleunigung geltend machte. Immerhin schließt Geitel aus den Versuchen, daß die Verseifungsgeschwindigkeiten des Tri-, Di- und Monoacetins sich verhalten wie 3:2:1, und daß tatsächlich partielle Verseifung unter Abbau zu Di- und Monoglyzerid vorliege, und zwar wäre

$$\frac{k_3}{k_2} = n_2 = \frac{3}{2}; \ \frac{k_3}{k_1} = n_1 = \frac{3}{1} = 3.$$

In der Tat hätte diese Annahme etwas Verlockendes, wenn wir auch der von Geitel, allerdings nur unter Vorbehalt, angeführten, etwas künstlich herangezogenen Begründung dieses auffallend einfachen Verhältnisses nicht beipflichten können, wonach dieses unter Berücksichtigung, daß die „Konzentration" der Acetylgruppen in den drei Acetinen sich gleichfalls verhalte wie 3:2:1, im Einklange stünde mit der von de Hemptinne[2]) und Löwenherz[3]) gefundenen Tatsache, daß bei Katalyse der Ester

[1]) (1898) Tab. VI.

[2]) l. c.

[3]) l. c.

derselben Säure mit verschiedenen Alkoholen die Verseifungsgeschwindigkeiten nur wenig voneinander abweichen.

Zur Beurteilung der Beweiskraft der in Kolumne 4 vorstehender Tabellen angeführten Konstanten wird es indes zweckmäßig sein, diese „Konstante" auch für den Fall der Annahme trimolekularer Reaktion bei Diglyzerid und quadrimolekularer Reaktion bei Triglyzerid zu berechnen. Auch dann bleibt nach früherem die Giltigkeit der monomolekularen Reaktionsformel erhalten, nur das Äquivalentverhältnis ändert sich.

Es ist dann die jeweilige

Konzentration des Diglyzerids $a - \frac{X}{2}$,

„ „ Triglyzerids $a - \frac{X}{3}$ und demnach

im ersten Fall $k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a - \frac{X}{2}}$, ... (7)

im zweiten Fall $k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a - \frac{X}{3}}$ . . . . (8)

Diese Geschwindigkeitskonstanten unter Voraussetzung direkter Verseifung bis zu Glyzerin sind in Kolumne 5 der Tabellen 3—6 verzeichnet. In Tab. 5 und 6, bei denen die Verseifung im Vergleich zu den Versuchsreihen in Tab. 3 und 4 nur während etwa eines Drittels der Zeit verfolgt wurde, wird nun zwar die ungefähre Gleichheit des Zahlenganges der beiden Kolumnen 4 und 5 schon aus rein rechnerischen Gründen [1]) wegen der Kleinheit der X-Werte bedingt, doch scheint mir auch in Tab. 3 und 4 keine so ausgeprägte Inkonstanz vorzuliegen, daß — abgesehen von später noch anzuführenden, theoretischen Erwägungen, rein zahlenmäßig — eine Entscheidung zwischen beiden Formeln eine notwendig eindeutige sein müßte. Allerdings gibt die Annahme partieller Verseifung eine etwas bessere Konstanz, wobei noch zu beachten ist, daß, wie bereits hervorgehoben wurde, die stufenweise Verseifung einen der Formel (6) völlig entsprechenden Reaktionsverlauf naturgemäß gar nicht erwarten läßt, während unter der Annahme totaler Verseifung eine derartig mangelnde Konstanz theoretisch nicht gerechtfertigt erscheint. Ausdrücklich sei jedoch bemerkt, daß der deutlich zutage tretende Gang der partiellen Geschwindigkeitskoeffizienten (Kolumne 4), von

[1]) Siehe Anm. 2, S. 243.



Schwankungen abgesehen, ein den theoretischen Erwartungen gerade entgegengesetzter ist — Geitel spricht von Anfangsbeschleunigung —, indem eine während der Beobachtungszeit eventuell erfolgte Weiterverseifung zu Monoglyzerid, bzw. Glyzerin, ein Steigen und nicht ein Sinken der Konstanten zur Folge haben müßte; der Gang der totalen Geschwindigkeitskoeffizienten stimmt indessen mit dem der Verseifungskonstanten des Monoacetins (Tab. 1 und 2) überein, die bemerkenswerterweise auch hier, obwohl in diesem Falle ein partieller Reaktionsverlauf naturgemäß ausgeschlossen ist, um 18·5, bzw. 19·5 Prozent in angegebener Richtung variieren. Eine Erklärung hierfür wüßte ich allerdings nicht zu geben.

Die Gültigkeit der Formel (8) für Triacetin ließe übrigens noch eine zweite Deutung zu, nämlich die, daß die Reaktion praktisch wohl quadrimolekular, theoretisch hingegen bimolekular verläuft, worauf R. Fanto[1]) kürzlich hingewiesen hat. Konstanz des letztgenannten Ausdruckes müßte nämlich auch dann eintreten, wenn die Reaktion wohl stufenweise vor sich ginge, aber die beiden Stufen der Verseifung von Di- zu Monoglyzerid und von Monoglyzerid zu Glyzerin im Vergleich zu der Verseifung von Triglyzerid zu Diglyzerid so rasch erfolgen,[2]) daß die Gegenwart von Di- und Monoglyzerid analytisch nicht nachweisbar ist. Dann ist nach unserer früheren Bezeichnungsweise

$$z = y = x = \frac{X}{3},$$

und der formal-monomolekulare, in Wirklichkeit dann bimolekulare Zerfall des Triglyzerids führt unmittelbar zu derselben Formel, wie sie für quadrimolekulare Verseifung gilt:

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a - z} = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a - \frac{X}{3}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

[1]) Monatshefte f. Chem. 25 (1904), S. 919.

[2]) Hierbei wäre es für das praktische Resultat nicht gerade notwendig, daß die Monoglyzeridverseifung auch gegenüber der Diglyzeridverseifung sehr schnell erfolgt, wenn nur diese beiden Verseifungen gegenüber der partiellen Triglyzeridverseifung schnell genug vonstatten gehen. Die hier obwaltenden Verhältnisse lassen sich versinnbildlichen durch den Ausfluß aus einem mit Wasser gefüllten Reservoir, dessen entströmendes Wasser zwei weitere darunter befindliche, zunächst leere Reservoire passieren muß, die mit Ausflußöffnungen am Boden versehen sind. Diese beiden letzten Gefäße bleiben praktisch dauernd leer (Konz. $H_2O = 0$), wenn ihre Ausflußöffnungen groß genug sind gegenüber der (kleinen) Öffnung des gefüllten Reservoirs.



Theoretisch allerdings wäre ein solcher Fall nach den Formeln (4) nur dann möglich, wenn $n_2 = 0$ und $n_1 = 0$, d. h. also entweder $k_3 = 0$ und k_2 und k_1 endlich wären (was gleichbedeutend wäre mit der Unmöglichkeit der Triglyzeridverseifung überhaupt) oder aber, wenn k_3 wohl endlich, dafür aber k_2 und k_1 unendlich groß wären. Praktisch ist dieser letztere Fall natürlich schon dann realisiert, wenn y dauernd so nahe gleich z, und x so nahe gleich y ist, daß die Konzentration $z - y$ des Diglyzerids, bzw. $y - x$ des Monoglyzerids analytisch nicht mehr nachweisbar ist. Keinesfalls aber wäre dann, wie Geitel meint, ein derartiger Reaktionsverlauf mit der „bisherigen Auffassung“, wonach also Triglyzerid direkt in Fettsäure und Glyzerin gespalten wird, identisch. Nur bei Verseifung mit Wasser folgt die tatsächlich gemessene Geschwindigkeit in beiden Fällen der gleichen Formel; bei der Verseifung mit Lauge, die Geitel hauptsächlich im Auge hat, drückt sich hingegen der reaktionskinetische Unterschied sehr deutlich auch in der Geschwindigkeitsformel aus. Diese wird nämlich bei bimolekularem Verlaufe unter der Annahme $x = y = z = \frac{X}{3}$ (langsamer Triglyzerid-, außerordentlich rascher Diglyzerid- und Monoglyzerid-Zerfall)

$$\frac{dX}{dt} = k\left(a - \frac{X}{3}\right)(b - X),$$

bei quadrimolekularem Verlaufe hingegen

$$\frac{dX}{dt} = k\left(a - \frac{X}{3}\right)(b - X)^3,$$

wenn b die ursprünglich vorhandene, X die zur Zeit t verschwundene Alkalimenge bedeutet. Die Integration dieser Differentialgleichungen liefert in beiden Fällen natürlich ganz verschiedene Ausdrücke für k.

Mit dem von Geitel erbrachten, experimentellen Tatsachenmaterial, soweit dasselbe in den vorstehenden Tabellen enthalten ist, stimmt nun allerdings die von vornherein mögliche und durch die vielfachen negativen, analytischen Befunde einerseits [1]) und durch weiter unten noch näher zu besprechende, theoretische Erwägungen andererseits [2]) nahegelegte Annahme des nur scheinbar quadrimolekularen Verlaufes nicht überein. Dies wird auch von Fanto zutreffend betont, nur darf zu dessen Beurteilung nicht, wie Fanto dies tut, das in Kolumne 4 sich ergebende Ge-

[1]) Siehe S. 256.
[2]) Siehe S. 245.

schwindigkeitsverhältnis 3 : 2 : 1 zugrunde gelegt werden, sondern es muß die Geschwindigkeit nach Formel (8) berechnet werden, wie dies in Kolumne 5 geschehen ist. Wie aus den allerdings nicht sehr zuverlässigen Mittelwerten folgt, würden sich dann die Geschwindigkeiten (bei gleichen Konzentrationen) verhalten wie 82:92:96. Es wäre also der Verseifungsvorgang Triglyzerid-Diglyzerid wohl der langsamste der drei betrachteten Prozesse, aber bei weitem nicht relativ langsam genug, bzw. die beiden andern Verseifungen bei weitem nicht relativ schnell genug, um den ersten Prozeß im Vergleich zu den beiden anderen als den allein messend verfolgbaren und allein gemessenen erscheinen zu lassen.

Da dem von Geitel scheinbar erbrachten Nachweise der partiellen Verseifung mit dem Geschwindigkeitsverhältnisse von 3 : 2 : 1 und somit a fortiori dem Nachweise des Stufenganges bei der Verseifung von Triglyzeriden wohl auch über den Rahmen homogener, wässeriger Lösungen hinaus, für die Verseifung der Fette im allgemeinen, erhebliche Bedeutung zukäme und auch in der Literatur erhebliche Bedeutung zugesprochen wurde, so sei im folgenden eine etwas ausführlichere Kritik dieser Versuchsresultate gegeben, zu deren näherer Beurteilung die auf S. 230 abgeleiteten Gleichungen (4) und (5) dienen können, die prinzipiell wenigstens eine exaktere Kontrolle des angenommenen Verhältnisses ermöglichen, als dies im vorhergehenden geschehen ist.

Gleichung (5), die bei gegebenen n_1 und n_2 z aus X, also die momentane Triglyzeridkonzentration aus dem jeweiligen Titrationsergebnisse berechnen läßt, gestattet nämlich auf Grund der so erhaltenen z-Werte die Ermittlung des Ausdruckes $\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-z}$ nicht wie vorhin bloß auf das erste Stadium der Verseifung zu beschränken, sondern die Berechnung auf den Gesamtverlauf des Verseifungsprozesses auszudehnen und so im Falle einer im ganzen Intervall erhaltenen Konstanz auf die Richtigkeit, bzw. Möglichkeit des zugrunde gelegten Geschwindigkeitsverhältnisses rückzuschließen. Geitel führt nun zwei Versuchsreihen[1]) bis zur weitgehenden Verseifung durch, deren Resultate er zur Auswertung von z benützt, allerdings auf einem kaum einwandfreien Wege. Jedenfalls gelangt er bei den beiden Versuchen, die übereinstimmende Konstanten geben sollten, zu verschiedenen Konstanten[2]), die außerdem auf den ersten Blick als um das 8- bis

[1]) (1897) Tab. I u. II; (1898) (in andersartiger Berechnung der gleichen Ergebnisse) Tab. VII u. VIII.

[2]) 0·0689, 0·0681, 0·0671, 0·0658, 0·0680, 0·0626, bzw. 0·0817, 0·0912, 0·0793, 0·0784, 0·0775, 0·0797, während die wirkliche Konstante im Mittel 3.0·00267 = 0·00801 beträgt.

10fache zu groß kenntlich sind, wie aus dem Vergleich mit den Anfangswerten der Kolumne 11 in den nachstehenden Tabellen 7 und 8[1]) sofort zu ersehen ist.

Die Rechnung wäre folgendermaßen zu führen:

Setzen wir in Gleichungen (4), S. 230, $n_2 = \frac{3}{2}$, $n_1 = 3$, so wird

$$\left.\begin{aligned} z &= a - (a - z) \\ y &= a + 2(a - z) - 3\sqrt[3]{a}\sqrt[3]{(a - z)^2} \\ x &= a - (a - z) + 3\sqrt[3]{a}\sqrt[3]{(a - z)^2} - 3\sqrt[3]{a^2}\sqrt[3]{a - z} \end{aligned}\right\} \quad (4')$$

$$x + y + z = X = 3a - 3\sqrt[3]{a^2}\sqrt[3]{a - z} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5')$$

$$a - z = \frac{(3a - X)^3}{27a^2}$$

und mithin

$$k = \frac{1}{t}\log\frac{a}{a - z} = \frac{1}{t}\log\frac{27a^3}{(3a - X)^3} = \frac{3}{t}\log\frac{3a}{3a - X} \quad . \quad (9)$$

Bei Betrachtung dieser Formel (9) ist sofort ersichtlich, daß sie für den hier diskutierten Reaktionsverlauf nicht eindeutig bestimmend ist. Ginge nämlich die Verseifung nicht partiell-bimolekular mit dem Geschwindigkeitsverhältnisse 3:2:1, sondern total-quadrimolekular vor sich, so müßte der Ausdruck

$\frac{1}{t}\log\frac{a}{a - \frac{X}{3}} = \frac{1}{t}\log\frac{3a}{3a - X}$ und folglich gleichfalls $\frac{3}{t}\log\frac{3a}{3a - X}$

konstant sein; und auch der scheinbar total-quadrimolekulare, in Wirklichkeit partiell bimolekulare Verlauf mit dem Geschwindigkeitsverhältnis: sehr langsam zu sehr schnell zu sehr schnell, würde nach früherem zu derselben Konstanz führen. Es ist also auf dem angegebenen Wege eine Entscheidung zwischen den beiden letzten Fällen — immer Verseifung mit Wasser vorausgesetzt — überhaupt nicht, eine Entscheidung zwischen den drei möglichen Fällen, bei Annahme des Verseifungsverhältnisses 3:2:1 im ersten Falle, gleichfalls nicht zu treffen, vorausgesetzt, daß Ausdruck (9) [=(8)] zu einer Konstanz führt. Trifft letzteres nicht zu, so kann theoretisch- oder praktisch-quadrimolekulare Verseifung nicht stattfinden; für die dann noch einzig zulässige, partielle Ver-

[1]) (1898) Tab. VII u. VIII.

seifung ist dann eben nur das singuläre Verhältnis 3:2:1 ausgeschlossen.

Den beiden folgenden Tabellen 7 und 8 sind die hier in Betracht kommenden Geitelschen Versuche zugrunde gelegt. Die Verseifung erfolgte hier wieder bei Gegenwart von zehntelnormaler Salzsäure, aber bei 40° C., so daß die Resultate mit den früheren nicht direkt vergleichbar sind. a gibt die Anzahl Moleküle Triacetin, wieder ausgedrückt als Drittteil der Anzahl Kubikzentimeter zehntelnormaler Barytlösung, die zur totalen Verseifung von 50 ccm zweizehntel-, bzw. einzehntelnormaler Triacetinlösung erforderlich waren. Geitel rechnet zunächst mit Äquivalenten, also mit dreifach zu großem a, was unzulässig ist und zu einer gänzlich verfehlten Diskussion seiner Ergebnisse führt, die — soweit allein seine erste Publikation in Betracht kommt — die genau entgegengesetzte Schlußfolgerung verlangen, als sie von ihm daselbst gezogen wurde. In seiner zweiten Arbeit berichtigt Geitel selbst stillschweigend dieses Versehen, — ohne allerdings die volle Konsequenz hieraus zu ziehen, — indem er als Anfangskonzentration a den dritten Teil des Äquivalentgehaltes einsetzt und, $z = X$ setzend, die Formel $k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a - X}$ benützt, die, abgesehen vom ersten Stadium der Verseifung, für ein längeres Verseifungsintervall naturgemäß zu keiner Konstanten führen kann und im weiteren Verlaufe des Prozesses sogar zu imaginären Werten führen muß. Soweit die so erhaltenen k, die in Kolumne 11 verzeichnet sind, reell sind, steigen sie mit der Zeit an, was ja theoretisch vorauszusehen ist und von Geitel auch hervorgehoben wird. Kolumnen 4, 5, 6 geben unter Voraussetzung der Richtigkeit des Verhältnisses 3:2:1 die nach Formeln 4 berechneten Werte von z, y und x wieder, Kolumnen 7—10 die hieraus folgenden Konzentrationen des Triglyzerids $(a - z)$, des Diglyzerids $(z - y)$, des Monoglyzerids $(y - x)$ und, unter Wiederholung der Kolumne 6, von Glyzerin x, deren Summe natürlich die Anfangskonzentration a ergeben muß; sämtliche Konzentrationen sind in Kubikzentimetern zehntelnormaler Barytlösung ausgedrückt. In Kolumne 12 endlich ist der nach obigem für die drei verschiedenen Reaktionsmechanismen giltige Ausdruck (8) ausgewertet.

Kolumne 12 zeigt nun in der Tat in den beiden Versuchen eine ausgezeichnete Konstanz. Die Konstante ist (bis auf einzelne Abweichungen) dieselbe, die Geitel versehentlich als bimolekulare Geschwindigkeitskonstante in seinen beiden Tabellen I und II

Triacetin.

Lösung 0·2 normal — Tabelle 7.[1] — Temperatur 40° C.

$a = 31{\cdot}74$ ccm 0·1 n-$Ba(OH)_2$ — 0·1 n-HCl

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
t in 5 Min.	Verbrauchte ccm $Ba(OH)_2$	X	z	y	x	Triglyzerid $a-z$	Diglyzerid $z-y$	Monoglyzerid $y-x$	Glyzerin x	$k=\frac{1}{t}\log\frac{a}{a-X}$	$k=\frac{1}{t}\log\frac{3a}{3a-X}$
0	47·80	—	—	—	—	31·74	—	—	—	—	—
12	54·66	6·86	6·39	0·48	0·02	25·35	5·91	0·46	0·02	0·00881	0·00270
24	60·95	13·15	11·36	1·64	0·09	20·38	9·72	1·55	0·09	0·00968	0·00268
36	66·74	18·94	15·38	3·25	0·26	16·36	12·13	2·99	0·26	0·01095	0·00268
60	76·93	29·13	21·14	7·10	0·93	10·60	14·04	6·17	0·93	0·01808	0·00264
84	86·46	38·66	25·07	11·43	2·12	6·67	13·64	9·31	2·12	—	0·00269
120	97·78	49·98	28·32	17·02	4·58	3·42	11·30	12·44	4·58	—	0·00269

Mittelwert 0·00268

Lösung 0·1 normal — Tabelle 8.[2] — Temperatur 40° C.

$a = 15{\cdot}87$ ccm 0·1 n-$Ba(OH)_2$ — 0·1 n-HCl

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
t in 5 Min.	Verbrauchte ccm $Ba(OH)_2$	X	z	y	x	Triglyzerid $a-z$	Diglyzerid $z-y$	Monoglyzerid $y-x$	Glyzerin x	$k=\frac{1}{t}\log\frac{a}{a-X}$	$k=\frac{1}{t}\log\frac{3a}{3a-X}$
0	47·80	—	—	—	—	15·87	—	—	—	—	—
12	51·25	3·45	3·17	0·24	0·01	12·70	2·93	0·23	0·01	0·00887	0·00272
30	55·82	8·02	6·74	1·20	0·07	9·13	5·54	1·13	0·07	0·01019	0·00267
50	60·30	12·50	9·49	2·69	0·29	6·38	6·80	2·40	0·29	0·01346	0·00264
75	65·13	17·33	11·80	4·79	0·77	4·07	7·01	4·02	0·77	—	0·00262
108	70·78	22·98	13·67	7·52	1.78	2·20	6 15	5·74	1·78	—	0·00265
118	72·30	24·50	14·05	8·27	2·16	1·82	5·78	6·11	2·16	—	0·00266

Mittelwert 0·00266

[1] (1897) Tab. I; (1898) Tab. VII. — [2] (1897) Tab. II; (1898) Tab. VIII.

(1897) berechnet und die auch Löwenherz[1]) findet, der sie indessen, was ja das nächstliegende ist, im Sinne eines quadrimolekularen Reaktionsmechanismus aufgefaßt wissen will. Diskutiert man die Konstante im Sinne des hier besprochenen, speziellen bimolekularen Verlaufs, so ist sie in Wirklichkeit zu verdreifachen (vergl. S. 239) und wird dann, wie dies ja auch sein muß, nahe gleich der ersten von den in Kolumne 11 befindlichen Zahlen, 0·00807 gegenüber 0·00881, resp. 0·00887, die ja bei dem relativ geringen Ausmaße der zur Anfangszeit eintretenden Nebenreaktionen gleichfalls die Geschwindigkeit der nahezu reinen Verseifung von Triacetin zu Diacetin geben. Auch die Richtung der Abweichung der beiden Größen entspricht der Erwartung.

Was weiterhin die Verseifung von Diglyzerid betrifft, bei dem experimentelle Daten in einem umfangreichen Intervalle nicht vorliegen, so gelten in leicht verständlicher Bezeichnungsweise für den simultanen Zerfall von Diglyzerid zu Monoglyzerid und von Monoglyzerid zu Glyzerin die Gleichungen (Anfangskonzentration a):

$$y = a - (a - y)$$
$$x = a + \frac{1}{n-1}(a-y) - \frac{n}{n-1}\, a^{\frac{n-1}{n}} (a-y)^{\frac{1}{n}}$$
$$y + x = X = 2a + \frac{2-n}{n-1}(a-y) - \frac{n}{n-1}\, a^{\frac{n-1}{n}} (a-y)^{\frac{1}{n}}$$

wo n das Geschwindigkeitsverhältnis $\frac{k_2}{k_1}$ des Diglyzeridzerfalles (k_2) zum Monoglyzeridzerfall (k_1) bedeutet. In unserem Falle wäre

$$n = \frac{k_2}{k_1} = \frac{2}{1} = 2$$

und daher

$$y = a - (a - y)$$
$$x = a + (a - y) - 2\sqrt{a}\sqrt{a - y}$$
$$y + x = X = 2a - 2\sqrt{a}\sqrt{a - y},$$

und da für die partielle Diglyzeridverseifung die Formel gilt $k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-y}$, so lautet sie in exakter Form als Funktion von X nicht: $k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-X}$, wie sie von Geitel in Kolumne 4, Tab. 3 und 4 zugrunde gelegt wird,

[1]) l. c.

sondern: $k = \frac{1}{t} \log \frac{4a^2}{(2a - X)^2} = \frac{2}{t} \log \frac{2a}{2a - X} = \frac{2}{t} \log \frac{a}{a - \frac{X}{2}}$,

hat also (abgesehen von dem multiplikativen Faktor 2) dieselbe Gestalt wie die für praktisch- oder tatsächlich-trimolekulare Diglyzerid-Verseifung giltige Beziehung, deren numerische Ergebnisse in Kolumne 5 der genannten Tabellen dargestellt sind. Die dort angegebene Konstante wäre nach obigem in Wirklichkeit zu verdoppeln, wodurch für den Mittelwert 0·00184, für die beiden Anfangswerte 0·00204 bzw. 0·00202 erhalten wird.

Die Anpassung der Triacetin-, bzw. der Diacetin-Verseifung in ihrem Gesamtverlauf an eine formal-monomolekulare Reaktion[1]) mit der Anfangskonzentration 3a, bzw. 2a bei Annahme des Verhältnisses 3 : 2 : 1 setzt die auf S. 231 bis 234, Tabellen 1—6 für das erste Stadium der Verseifung durchgeführte Berechnung in ein neues Licht; denn die dort zutage tretende Mangelhaftigkeit der Konstanz in Kolumne 5 verliert sehr an Bedeutung und ist wohl größtenteils auf Rechnung der in diesem ersten Abschnitt der Verseifung leichter möglichen Titrations-, Ablese- oder zeitlichen Entnahme-Fehler zu setzen, wenn wir berücksichtigen, daß der nach derselben Formel berechnete Ausdruck sich bei fortgesetzter Reaktion in sehr weitem Umfange, selbst bis nach 10stündiger Verseifung als sehr gut konstant erweist. Dadurch büßt nun andererseits die Konstanz des in den betreffenden Tabellen (Kolumne 4) wiedergegebenen Ausdruckes (6) einigermaßen an Gewicht ein, da die Konstanz von $\frac{1}{t} \log \frac{3a}{3a - X}$ bzw. von $\frac{1}{t} \log \frac{2a}{2a - X}$ die Konstanz von $\frac{1}{t} \log \frac{a}{a - X}$ für im Verhältnis zu a kleine Werte von X unmittelbar bedingt[2]), für größere Werte aber ausschließt. Hierzu kommt noch, daß erstere Formel auch für beginnende Ver-

[1]) Der reaktionskinetisch monomolekulare Charakter tritt auch bei gegenseitigem Vergleich der Tabellen 7 und 8 klar hervor, indem gleichen Umsatzzeiten gleiche prozentische Umsätze (2 : 1) entsprechen, was ja für derartige Reaktionen typisch ist. Bei graphischer Darstellung wird dies besonders deutlich.

[2]) Ist nämlich $\frac{X}{a}$ ein sehr kleiner echter Bruch, was ja im ersten Stadium der Reaktion der Fall ist, so wird

$$\frac{ln \frac{a}{a - X}}{ln \frac{3a}{3a - X}} = \frac{ln\left(1 - \frac{X}{a}\right)}{ln\left(1 - \frac{X}{3a}\right)} = \frac{\frac{X}{a}}{\frac{X}{3a}} = 3$$

Für Diacetin ist unter den gleichen Bedingungen das bezügl. Verhältnis gleich 2.

seifung jedenfalls nur Näherungsformel ist, und daß das aus dieser Näherungsformel abgeleitete Geschwindigkeitsverhältnis bei exakter Durchführung der Berechnung zu minder befriedigenden Konstanten führt (Kol. 5 der Tabellen 3—6); dies bedenkend, gelangen wir also zu dem Schlusse — immer das Geschwindigkeitsverhältnis 3 : 2 : 1 vorausgesetzt —, daß die notwendige Inkonstanz der Kolumne 4 durch zufällige Versuchsfehler zu einer halbwegs guten Konstanz umgewandelt und die notwendige Konstanz der Kolumne 5 durch zufällige Versuchsfehler zu einer nicht sehr starken Inkonstanz entstellt ist.

Wie leicht ersichtlich, müßten die durch 3, bzw. 2 dividierten, wirklichen partiellen Verseifungskonstanten für Triglyzerid, bzw. Diglyzerid, also die in den Kolumnen 5 der Tabellen 3—6 direkt eingetragenen Zahlen für beide gleich groß u. z. auch gleich der Konstanten des Monoglyzerids (Tab. 1 und 2) sein. Wie weit dies zutrifft, ist aus den Tabellen zu ersehen. Unter Berücksichtigung etwaiger Versuchsfehler spricht die Nähe der Übereinstimmung der drei Mittelwerte (0·00096, 0·00092, 0·00082) oder auch der drei Anfangswerte (0·00114, 0·00101, 0·00089) jedenfalls nicht gegen die Möglichkeit des Verseifungsverhältnisses 3 : 2 : 1, ist aber auch für letzteres nicht beweisend. Denn da wegen der für kleine X giltigen Beziehung

$$\frac{1}{t}\log\frac{a}{a-X} = n\,\frac{1}{t}\log\frac{a}{a-\frac{X}{n}}$$

bei den n verschiedenartigen Estern jedes beliebigen, n-wertigen Alkohols die nach der Formel für schrittweisen Abbau zum nächstgelegenen Ester erhaltenen Zahlen sich im allerersten Verseifungsstadium stets wie $n : n-1 : n-2 : \ldots 2 : 1$ verhalten müssen, sofern unter Annahme unmittelbar totaler Verseifung sämtliche n Ester übereinstimmende Verseifungskonstanten ergeben, so entfällt jede Besonderheit im Verhalten der Glyzeride; und dieser Übereinstimmung wird man allzu großes Gewicht in genannter Beziehung schon wegen des bereits erwähnten Befundes von de Hemptinne[1]) und Löwenherz[2]) nicht beilegen dürfen, demzufolge die verschiedensten Ester derselben Säure durchweg sehr ähnliche Geschwindigkeitskonstanten aufweisen, die Konstante also von der Natur des speziellen Alkohols fast unabhängig ist. So fand Löwenherz für das Triacetin die Verseifungsgeschwindig-

[1]) l. c.
[2]) l. c.

keit 0·0026, für das chemisch gewiß weit abstehende, essigsaure Phenyl die Verseifungsgeschwindigkeit 0·0033. Wenn also so verschiedene Alkohole wie Glyzerin und Phenol die Verseifungsgeschwindigkeit der Ester aus dem Alkohol und derselben Säure (Essigsäure) nur so geringfügig beeinflussen, so bedarf es wohl eigentlich nicht erst der speziellen Annahme eines stufenweisen Verlaufes mit dem Geschwindigkeitsverhältnisse 3 : 2 : 1, um die ungefähre Gleichheit der nach den Gesetzen der totalen, direkten Verseifung gerechneten Konstanten zu erklären, die sich ungezwungen deuten ließe aus dem Charakter der drei Acetine als einwertige Ester derselben Säure mit einander sogar gewiß nahestehenden Alkoholen, dem Glyzerin (unter Bildung von Monacetin), dem Monacetin (unter Bildung von Diacetin) und dem Diacetin (unter Bildung von Triacetin).

Die besprochenen Versuchsergebnisse können also mit gleicher Berechtigung in zweifacher Richtung diskutiert werden. Zusammenfassend können wir sagen: Auf Grund der vorliegenden, allerdings ziemlich spärlichen und unvollständigen, reaktionskinetischen Versuchsresultate betreffs der Verseifung von Triacetin mit Wasser in homogener, wässeriger Lösung ist die Möglichkeit einer stufenweisen Verseifung über Di- und Monacetin zu Glyzerin und Essigsäure mit dem bezüglichen Geschwindigkeitsverhältnisse von 3 : 2 : 1 keineswegs ausgeschlossen, ein bindender Beweis hierfür aber auch keineswegs gegeben. Denn gleichwertig mit dieser Möglichkeit ist auch die Möglichkeit einer direkt quadrimolekularen Verseifung unter unmittelbarer Bildung von Glyzerin und Essigsäure. Die Annahme einer wohl praktisch quadrimolekularen, theoretisch aber bimolekularen Verseifung — bei überwiegend langsamem Verlaufe der ersten Stufe gegenüber den beiden anderen — ist nach den auf Di- und Monacetin bezüglichen Versuchen Geitels ausgeschlossen; die Triglyzeridversuche an sich würden allerdings auch diese Annahme gestatten. Hingegen ist die Annahme analytisch nachweisbarer, partieller Verseifung, aber mit wesentlich anderem Geschwindigkeitsverhältnis als 3 : 2 : 1, auch mit den Triglyzeridversuchen allein nicht verträglich.

Gegen die Annahme quadrimolekularer Verseifung spricht nun allerdings, soweit Analogieschlüsse zulässig sind, so manche anderweitige Erfahrung, da sich die meisten der bisher untersuchten, in ihrer Bruttogleichung komplizierten Reaktionen in ihrem kinetischen Verlaufe als bei weitem einfacher verlaufend ergeben haben. Von vornherein wird eine bimolekulare Reaktion wahrscheinlicher sein als eine quadrimolekulare, wie dies auch von Fanto und in einem kurzen Referat über die Fantosche Arbeit

von R. Kremann[1]) (allerdings in bezug auf inhomogene Verseifung) hervorgehoben wird.

Bemerkt sei noch, daß die vorstehenden Ausführungen in erster Linie für die Katalyse der Triacetine mit zehntelnormaler Salzsäure gelten; der allgemeine Reaktionsmechanismus ist wohl von der Konzentration des Katalysators unabhängig, solange letzterer nicht eine Veränderung des Mediums bedingt. Doch könnte sich immerhin unter Voraussetzung stufenweiser Katalyse, so wie der absolute Betrag der einzelnen Geschwindigkeiten, auch ihr relatives Verhältnis mit Änderung der Salzsäure-Konzentration verschieben. Doch da, wie schon erwähnt, die katalytische Beschleunigung der Verseifung der Ester nahe proportional der $H^{\cdot}$-Ionen-Konzentration ist, so können wir den mit zehntelnormaler Salzsäure gewonnenen Ergebnissen auch für andere Säurekonzentrationen Giltigkeit zuerkennen.

Nicht unerwähnt wollen wir schließlich lassen, daß während die von Geitel und Löwenherz für 40° C. gefundenen Konstanten der Triacetinverseifung sehr gut übereinstimmen, dies für 25° C. nicht ganz der Fall ist. Wir berechneten 0·000834, während Löwenherz für 25° C. $\frac{0{\cdot}00264}{3{\cdot}83} = 0{\cdot}00069$ fand; wenigstens gibt er den Faktor 3·83 als den auch speziell bei Triacetin gefundenen Temperaturkoeffizienten zwischen 40 und 25° C. an.

2. Triglyzerid-Verseifung mit Alkali in homogener Lösung.

a) Verseifung in wässeriger Lösung.

Über die Verseifung von Triglyzeriden mit Alkali in wässeriger Phase liegen, soweit mir bekannt, keine speziellen Versuchsergebnisse vor; allerdings ist die Übertragung der hinsichtlich der Katalyse dieser Ester gemachten Erfahrungen auf den Vorgang der eigentlichen Verseifung (Verseifung im engeren Sinne) außerordentlich naheliegend, wenn auch nicht bindend. Die Frage nach dem Reaktionsmechanismus gipfelt auch hier in dem Entscheid, ob sich Triglyzeride in alkalischer Lösung auf dem Wege des allmählichen Abbaues über die Zwischenstufen oder aber direkt zu Glyzerin und dem Alkalisalz der betreffenden Säure verseifen. Die theoretische Behandlungsweise der hier wichtigsten Fälle ergibt sich, wie folgt.

Gehen wir von äquivalenten Mengen (*a* Äquivalente) Trigly-

[1]) Phys.-chem. Zentralbl. II (1905), 175.



zerid und Kalilauge aus, so haben wir, wenn X die Menge g-Mole verschwundener KOH [1]) bedeutet:

1. für den quadrimolekularen Verlauf:

$$\frac{1}{3}\frac{dX}{dt} = k\left(\frac{a}{3} - \frac{X}{3}\right)(a - X)^3$$

$$\frac{dX}{dt} = k(a - X)^4$$

und integriert, unter Einführung der Anfangsbedingungen $t = 0$. $X = 0$:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{a^3 - (a - X)^3}{3a^3(a - X)^3};$$

2. für den Fall, daß die Partialgeschwindigkeit der Verseifung von Di- bzw. Monoglyzerid zu Monoglyzerid, bzw. Glyzerin gegenüber der von Triglyzerid zu Diglyzerid so groß ist, daß die Reaktion theoretisch wohl zu einer bimolekularen, praktisch aber zu einer quadrimolekularen wird, hatten wir schon früher (S. 237):

$$\frac{1}{3}\frac{dX}{dt} = k\left(\frac{a}{3} - \frac{X}{3}\right)(a - X)$$

$$\frac{dX}{dt} = k(a - X)^2$$

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{X}{a(a - X)};$$

3. für den Fall, daß die Triglyzeridverseifung auch praktisch bimolekular, also stufenweise erfolgt, erhalten wir:

$$\frac{dz}{dt} = k_3\left(\frac{a}{3} - z\right)(a - X),$$

wenn z die Abnahme der Triglyzeridkonzentration zur Zeit t bedeutet. Zur Integration dieser Differentialgleichung müßten wir in dieselbe X als Funktion von z nach Gleichung (5)[2]) einführen. Die praktische Verwertung der integrierten Formel setzt die Kenntnis des Verhältnisses der bezüglichen partiellen Verseifungsgeschwindigkeiten voraus.

---

[1]) Das entstehende Neutralsalz und die verseifende Base seien als gleich stark dissoziiert angenommen. Vgl. S. 224.

[2]) Gleichungen (4) und (5) sind unabhängig von der speziellen Art der Verseifung, wie man sich durch Division der für die Katalyse der Ester und für die Verseifung mittels Alkalis giltigen Geschwindigkeitsgleichungen leicht überzeugen kann.

Würden wir nun auch in diesem Falle das spezielle Geschwindigkeitsverhältnis 3 : 2 : 1 annehmen — hier allerdings zunächst gänzlich ohne direkte experimentelle Grundlage —, so berechnet sich z nach der Formel (5′) (Anfangskonzentration von Triglyzerid $= \frac{a}{3}$):

$$\frac{a}{3} - z = \frac{(a - X)^3}{3a^2}$$

woraus durch Differentiation folgt:

$$\frac{dz}{dt} = \frac{dz}{dX}\frac{dX}{dt} = \frac{(a - X)^2}{a^2}\frac{dX}{dt}, \text{ mithin:}$$

$$\frac{(a - X)^2}{a^2}\frac{dX}{dt} = k_3 \frac{(a - X)^3}{3a^2} \cdot (a - X)$$

$$\frac{dX}{dt} = \frac{k_3}{3}(a - X)^2 \text{ und integriert}$$

$$k_3 = \frac{3}{t}\frac{X}{a(a - X)}.$$

Wir sehen, daß sich auch unter diesen Bedingungen eine Entscheidung zwischen Fall 2 und 3 wegen der Gleichheit der bezüglichen Ausdrücke nicht treffen ließe. Für das erste Stadium der Verseifung könnte allenfalls unter Vernachlässigung etwa gebildeten Monoglyzerids und Glyzerins

$$z = X$$

gesetzt werden. Dann wird

$$\frac{dX}{dt} = k_3 (a - X)\left(\frac{a}{3} - X\right) \text{ oder umgeformt:}$$

$$\frac{3}{2a}\left(\frac{1}{\frac{a}{3} - X} - \frac{1}{a - X}\right) dX = k_3 dt$$

und integriert unter Einführung der Anfangsbedingungen $t = 0$, $X = 0$

$$k_3 = \frac{3}{2at} ln \frac{a - X}{a - 3X}.$$

An der Hand dieser Formeln wäre die Kinetik der Verseifung von Triglyzeriden mittels wässerigen Alkalis des näheren zu ver-

folgen. In neuester Zeit wird von R. Kremann[1]) derartiges Versuchsmaterial in Aussicht gestellt.[2])

b) Verseifung in nichtwässeriger Lösung.

Die Kinetik der Verseifung der Triglyzeride durch Alkali in nichtwässeriger Lösung bietet im Vergleiche zur homogenen Triglyzeridverseifung durch wässeriges Alkali insofern in mancher Beziehung erhöhtes Interesse, als die weitaus meisten und wichtigsten Triglyzeride, vor allem der Glyzerinester der höheren Fettsäuren, die „Fette", in Wasser so gut wie unlöslich sind, so daß sie in irgend erheblichem Betrage nur mit andersartigen Lösungsmitteln homogene Phasen zu bilden imstande sind. Solange diese letzteren nun in der Tat nur die Rolle von Lösungsmitteln spielen, werden für den Verlauf der Verseifung in denselben die oben in bezug auf homogene wässerige Systeme erörterten Möglichkeiten auch hier zutreffen. Einer besonderen Erwähnung bedürfen erst jene Fälle, bei denen das Lösungsmittel oder eine der Lösungskomponenten, eventuell auch ein Lösungszusatz mit dem gelösten Triglyzerid in Reaktion zu treten vermag. Dies ist nun aber bei einer der gebräuchlichsten Verseifungsarten, bei Verseifung mit alkoholischer Kali- oder Natronlauge, der Fall.

In seinen wichtigen Untersuchungen über partielle Verseifung von Fetten und Ölen, die ausführlich zu besprechen hier nicht der Ort ist, konnte R. Henriques[3]) den Nachweis erbringen, daß bei Gegenwart von alkoholischer Kalilauge (auch bei zur vollständigen Verseifung bei weitem ungenügendem Alkaligehalt) die Triglyzeride schon nach ganz kurzer Zeit in der Kälte sowohl als in der Wärme sich unter Ausscheidung des gesamten Glyzerins in die betreffenden Fettsäure(äthyl)ester umsetzen, z. B.:

$$C_3H_5(O.C_2H_3O)_3 + 3\,C_2H_5OH = C_3H_5(OH)_3 + 3\,C_2H_3O.OC_2H_5,$$

und dieser Befund konnte in der Folge wiederholt bestätigt werden.

---

[1]) Monatshefte f. Chemie **26** (1905), S. 783.

[2]) Die Versuche Geitels (1897, S. 432) beziehen sich auf nicht wässerige Lösung, kommen also in obiger Hinsicht nicht in Betracht. Im übrigen sind seine Schlußfolgerungen, die er an der angeführten Stelle aus seinen experimentellen Ergebnissen zieht, auch von seinem Standpunkte aus nicht beweiskräftig, indem er infolge versehentlicher Verwechslung zwischen *g*-Mol- und *g*-Äquivalent-Konzentration die von ihm angewandte Gleichung für obigen Fall 2 im Sinne der Giltigkeit der zuletzt abgeleiteten logarithmischen Formel diskutiert. Letztere führt naturgemäß im Laufe der Verseifung zu imaginären Werten.

[3]) Zeitschr. f. angew. Chem. (1898), S. 338 u. 697. Vgl. auch J. Bouis, Compt. rend. (1857), S. 35; Z. f. prakt. Chem. (1857), S. 308.



Von diesem Gesichtswinkel aus rücken zunächst einzelne der von Geitel[1]) mitgeteilten Versuchsreihen in ein neues Licht.[2]) Als Triglyzerid wählte Geitel gereinigtes, vollkommen säurefreies Baumwollsamenöl, das er in petrolätherischer Lösung mit in $95^0/_0$igem Alkohol gelöstem Kaliumhydroxyd verseifte. Unter diesen Verhältnissen werden in der Lösung an Stelle der a-Äquivalente ($=\frac{a}{3}\,g$-Mole) gelösten Triglyzeride infolge des nach der Henriquesschen Reaktion vor sich gehenden, schnellen Glyzerin-Äthylalkohol-Austausches dem Hauptbetrage nach alsbald $3\,\frac{a}{3}=a$ g-Mole Stearinsäureäthylester vorhanden sein:

$$C_3H_5(O.C_{18}H_{35}O)_3 + 3\,C_2H_5OH = C_3H_5(OH)_3 + 3\,C_{18}H_{35}O.OC_2H_5,$$

die sich mit Kalilauge (Konzentration a) nicht anders als in bimolekularer Reaktion:

$$C_{18}H_{35}O.OC_2H_5 + KOH = C_{18}H_{35}OOK + C_2H_5OH$$

verseifen können, wobei der letztgenannte Vorgang bei seinem im Vergleiche zur ersteren Umsetzung jedenfalls überwiegend langsamen Verlaufe als der reaktionskinetisch allein verfolgbare anzusehen ist. In der Tat konnte Geitel an der Hand der für den bimolekularen Umsatz zwischen je zwei Molekülgattungen gleicher g-Molen-Konzentration a giltigen Beziehung

$$\frac{dX}{dt} = k(a - X)^2$$

$$k = \frac{1}{t}\,\frac{X}{a(a - X)}$$

wenigstens in zwei Versuchsserien (vgl. die folgenden Tabellen 9 und 10) eine nicht unbefriedigende Konstanz erzielen, die als eine durch physikalisch-chemische Methoden erbrachte Bestätigung des ein Jahr nachher auf analytischem und präparativem Wege gewonnenen Ergebnisses Henriques' angesehen werden kann.

---

[1]) Vgl. Anm. 2, S. 249.

[2]) Vgl. auch R. Fanto, l. c., sowie R. Kremann, Monatshefte f. Chemie, **26** (1905), S. 783.

Tabelle 9.[1])

Lösung 0·2 n. Temperatur 17·8° C.

$a = 47{\cdot}68$ ccm KOH (0·209 n).

Nach Verseifung versetzt mit 25 ccm HCl = 47·26 ccm KOH.

1	2	3	4
t in 30 Min.	Zurücktitriert	X	$k = \frac{1}{t} \frac{X}{a(a-X)}$
1	9·12	9·54	0·00524
2	14·42	14·84	0·00475
3	18·20	18·62	0·00448
5	23·49	23·91	0·00432
7	27·26	27·68	0·00414
9	29·16	29·58	0·00388
48	42·13	42·55	0·00369

Tabelle 10.[2])

Lösung 0·1 n. Temperatur 17·6° C.

$a = 23{\cdot}84$ ccm KOH (0·209 n).

Nach Verseifung versetzt mit 15 ccm HCl = 27·88 ccm KOH.

1	2	3	4
t in 30 Min.	Zurücktitriert	X	$k = \frac{1}{t} \frac{X}{a(a-X)}$
3	10·20	6·16	0·00488
5	12·43	8·39	0·00455
8	14·86	10·82	0·00436
9	15·52	11·48	0·00432
11	17·59	13·55	0·00500 (?)
46	23·60	19·56	0·00416

In neuester Zeit ist das Verhalten mehrwertiger Ester in alkoholischer Lösung von R. Kremann[3]) in weiterem Umfange untersucht worden. Nach seinen Ergebnissen scheint es eine allgemeine Eigenschaft der Ester mehrwertiger Alkohole zu sein,

[1]) (1897) Tab. III.

[2]) (1897) Tab. IV.

[3]) Monatshefte f. Chemie, **26** (1905), S. 783. Diese wichtige Arbeit, die bei Abfassung des Manuskripts (Juli 1905) nur in Referatenform erschienen war, konnte erst gelegentlich der Korrektur eine ergänzende Berücksichtigung erfahren.

sich in äthylalkoholischer KOH zu mehrwertigem Alkohol und dem Äthylester der betreffenden Säure umzusetzen; auch Ester einwertiger, hochmolekularer Alkohole wandeln sich in Lösungen niedriger molekularer Alkohole unter dem Einfluß von Alkali in die Ester der letzteren um. In beiden Fällen ist also das Gleichgewicht in dem homogenen Systeme

mehrwertiger Ester + einwertiger Alkohol $\rightleftarrows$ einwertiger Ester + mehrwertiger Alkohol,

bzw.

hochmolekularer (einwertiger) Ester + niedrigmolekularer (einwertiger) Alkohol $\rightleftarrows$ niedrigmolekularer (einwertiger) Ester + hochmolekularer (einwertiger) Alkohol

ganz nach der Seite der einfacher gebauten Ester verschoben, in beiden Fällen geht aber die Gleichgewichtseinstellung im allgemeinen äußerst langsam vor sich, wird jedoch durch Alkali (vielleicht auch schon durch die Alkalität der gläsernen Gefäßwände) ganz ungemein beschleunigt. Es spielen also die OH'-Ionen die Rolle eines Katalysators; das quantitative Ausmaß der Beschleunigung ist von der speziellen Art der Reaktionskomponenten abhängig. In bezug auf die für uns in Betracht kommende Triglyzeridverseifung konnte Kremann an dem Beispiele des Triacetins zeigen, daß bereits 3% der zur vollständigen Verseifung nötigen Menge alkoholischer Natronlauge genügen, um sofort nach dem Vermischen 86% der den Acetylgruppen entsprechenden Menge Essigester (nebst der äquivalenten Menge Glyzerin) zu bilden. Bei weiterem Zusatz von Natronlauge wird die Ausbeute an Äthylacetat nicht gesteigert,[1]) bei geringerem Zusatz ist die unmittelbar erhältliche Essigestermenge kleiner, nähert sich jedoch bei längerer Einwirkung dem oben angegebenen Maximalwerte in zeitlich verfolgbarer Weise. Daß hierbei der „Esteraustausch" um so schneller verläuft, je mehr OH'-Ionen vorhanden sind, geht aus der folgenden Tabelle hervor, die in der ersten Kolumne die Mengen zugesetzten Alkalis, in der zweiten Kolumne die prozentischen Essigsäureäthylesterausbeuten nach Ablauf von 5 Minuten nach vollzogener Mischung enthält. Die Zahlen sind aus den Kremannschen Werten interpoliert und beziehen sich auf 25° C.

In methylalkoholischer Phase geht der Esteraustausch noch schneller vonstatten als in äthylalkoholischer Lösung.

---

[1]. Ob diese Maximalausbeute an Äthylacetat den bezüglichen Gleichgewichtsverhältnissen entspricht, ist noch nicht sichergestellt.



Tabelle 11.

Menge NaOH in Prozenten der zur vollständigen Verseifung erforderlichen Menge	Essigesterausbeute %
0·29	28·2
0·58	44·7
1·46	63·9
2·94	90·8

Aus den angeführten Tatsachen folgt mit Notwendigkeit, daß bei der zur vollständigen Verseifung eines Triglyzerids erforderlichen, reichlichen Gegenwart von Alkali zum weitaus größten Betrage nicht das Triglyzerid, sondern der momentan sich bildende Säurealkoholester es ist, welcher unter den genannten Verhältnissen der unmittelbaren Verseifung unterliegt; daß das Reaktionsschema daher in der Tat ein bimolekulares ist, geht aus der im folgenden (Tabelle 12) mitgeteilten Kremannschen Versuchsreihe ähnlich deutlich hervor wie aus den oben diskutierten Geitelschen Verseifungszahlen.

Tabelle 12.

Verseifung von Triacetin mit alkoholischer Natronlauge bei 60° C.

Zeitdauer t des Versuches	Zur Zeit t umgesetzte Menge in Kubikzentimeter 0·05 normaler Lösung x	Zur Zeit t nicht umgesetzte Menge $a - x$	$k = \frac{1200x}{t(a-x)a}$
0	0	57·2	—
3·2	6·7	50·5	0·870
7·3	14·2	43·0	0·949
19·9	24·8	32·4	0·811
43·5	38·2	19·0	0·972
62·3	41·9	15·3	0·922
91·6	45·3	11·9	0·873
129	47·3	9·9	0·777
156·5	49·1	8·1	0·815
229	51·3	5·9	0·778

Der numerische Betrag der Geschwindigkeitskonstanten ergibt sich allerdings aus noch nicht ganz aufgeklärten Gründen größer als bei direkter Verseifung von Essigsäureäthylester in alkoholischer Lauge; vielleicht spielt auch die Veränderung des Mediums durch die Gegenwart des gebildeten Glyzerins eine gewisse Rolle.

In bezug auf den Mechanismus der Henriquesschen Reaktion hat kürzlich Fr. Goldschmidt[1]) einige Überlegungen angestellt, welche, den Verseifungsprozeß vom Standpunkt der Ionentheorie aus behandelnd, zu ganz ähnlichen Resultaten führten, zu denen auf anderem Wege H. Euler[2]) gelangt ist.

Schreiben wir nämlich nach gewohnter Auffassung, daß die Ester aus Alkylkation und Fettsäureanion bestehen, dem Triglyzerid das Ionisationsschema zu,

$$(CH_2—CH—CH_2)^{\cdot\cdot\cdot} \mid 3(OR)'$$

wo R wieder ein Fettsäureradikal bedeutet, und gleicherweise dem Alkohol das Schema

$$C_2H_5^{\cdot} \mid OH',$$

so stünden wir bei dem von Henriques erwiesenen Austausche des Glyzerins durch Alkohol unter dem Einfluß alkoholischer Kalilauge vor der überraschenden Tatsache, daß in Gegenwart der starken Base KOH die enorm schwache Base Alkohol zur Salzbildung mit dem Fettsäureanion gelangt. Daß aber diese Reaktion überhaupt eine Ionenreaktion ist, wird durch ihren momentanen Verlauf sehr wahrscheinlich.

Auch die von Kossel und Krüger[3]) ausgearbeitete Methode der Verseifung mit Natriumalkoholat nach der Gleichung

$$C_3H_5(OR)_3 + C_2H_5ONa + 2\,C_2H_5OH = C_3H_5(OH)_2ONa + 3\,C_2H_5OR$$

spricht gegen die Annahme einer elektrolytischen Dissoziation der oben erwähnten Art, denn hiernach wäre eine Reaktion mit den Ionen des Äthylats OC_2H_5' und $Na^{\cdot}$ in dem Sinne zu erwarten, daß sich fettsaures Natrium und Äthylglyzerinäther bildet. Die Bildung von Natriumglyzerinat beweist aber, daß der Glyzerinrest nicht im Kation, sondern im Anion, also nicht als Alkyl $(C_3H_5)^{\cdot\cdot\cdot}$, sondern als Alkoxyl $(C_3H_5O_3)'''$ vorhanden ist; dann aber bleibt nur die Annahme übrig, daß das Fettsäureradikal nicht als Fettsäureanion, sondern als Kation R', bzw. $(R_1CO)^{\cdot}$, also als Acylkation fungiert. Mithin würde die Dissoziationsgleichung beispielsweise des Triacetins lauten:

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem., **10** (1904), S. 221.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem., **36** (1900), S. 405. Vergl. auch van't Hoff. Zeitschr. f. physik. Chem., **13** (1893), S. 493; Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chem., **15** (1894), S. 389; ferner R. Abegg, Zeitschr. f. Elektrochem., **10** (1904), S. 185; P. Rohland, Chemiker-Ztg., **29** (1905), S. 599; W. Löb, Zeitschr. f. Elektrochemie, **10** (1904), S. 367.

[3]) Zeitschr f. physiol. Chem., **15** (1892), S. 321.



nicht: $\underset{\text{Triglyzerid}}{C_3H_5(OCH_3CO)_3} = \underset{\text{Glyzeryl}}{(C_3H_5)^{\cdot\cdot\cdot}} + \underset{\text{Fettsäureanion}}{3(OCH_3CO)'}$

sondern: $\underset{\text{Triglyzerid}}{C_3H_5(OCH_3CO)_3} = \underset{\text{Glyzeroxylanion}}{(C_3H_5O_3)'''} + \underset{\text{Acylkation}}{3(CH_3CO)^{\cdot}}$

Selbstverständlich dürfen wir das Glyzerid nur als sehr schwaches Salz betrachten, so daß dessen elektrolytische Dissoziation nach dem bezeichneten Schema nur spurenweise vor sich gehen kann. Versetzen wir nun den Ester mit reichliche Äthoxylionen enthaltender, alkoholischer Kalilauge, so tritt durch Austausch des Glyzeroxyls durch das Äthoxyl Bildung von Äthylester ein. Dieser Austausch ist bedingt durch die größere Elektroaffinität des Glyzeroxyls im Vergleiche mit dem Äthoxyl, für welche Annahme auch sonst Gründe sprechen. Bei der nun folgenden Verseifung des Äthylesters selbst dürfte zunächst auf dem Wege einer gewöhnlichen, rasch verlaufenden Ionenreaktion die freie Base $[(R_1CO)\cdot OH']$ entstehen, die sich dann weiterhin langsam durch intramolekulare Umlagerung zu Fettsäure, bzw. Fettsäureanion umsetzt. Goldschmidt schreibt der Acylbase die Konstitution

$$R_1—C—O—OH \rightarrow (R_1C=O)^{\cdot} + OH'$$

zu, der Fettsäure hingegen die Konstitution:

$$R_1—C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{matrix} \rightarrow \left(R_1—C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O\end{matrix}\right)' + H^{\cdot}$$

Dadurch, daß durch diese Umlagerung Acylbase fortgesetzt dem Reaktionsgemisch entzogen wird, muß der Ester neben Äthoxylanionen Acylkationen fortgesetzt nachliefern, die ihrerseits wieder die genannte Umlagerung erfahren, so daß die Verseifung ungehindert fortschreiten kann. Der messend-verfolgbare, langsame Prozeß wäre dann im Rahmen der Esterverseifung durch den Teilvorgang gegeben:

$$(R_1C=O)^{\cdot} + OH' \rightarrow \left(R_1—C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O\end{matrix}\right)' + H^{\cdot}$$

Der spezielle Mechanismus der oben besprochenen katalytischen Wirksamkeit kleiner Mengen Alkali würde durch Annahme von Zwischenreaktionen — intermediäre Bildung von Trinatriumglyzerinat neben Säureäthylester — erklärt werden können, wobei das Glyzerinat fortgesetzt durch weiteren Äthylalkohol in Glyzerin und Natriumäthylat ($Na^{\cdot}$- und C_2H_5O'-Ionen) zerlegt werden müßte. Letztere Annahme stößt indessen, wie Kremann[1]) ausführt, wegen der schon erwähnten größeren Elektroaffinität der Glyzeroxylions gegenüber dem Äthoxylion auf Schwierigkeit. Plausibler erscheine

[1]) l. c.

die Eulersche Ansicht,[1]) wonach die Beschleunigung des Esteraustausches durch Alkali auf die hierdurch verursachte Steigerung der Äthoxylionen in der äthylalkoholischen Lösung zurückzuführen wäre.

3. Verseifung von Triglyzeriden in heterogenem System.

Zu diesem Gegenstande liegen in analytischer Beziehung wohl zahlreiche, in theoretischer Beziehung jedoch nur spärliche Arbeiten vor. Das in ersterer Hinsicht vorhandene Material ausführlich zu behandeln, ist hier nicht die Stelle. Es sei nur in aller Kürze erwähnt, daß Lewkowitsch[2]) durch Bestimmung der Acetylzahl der Verseifungsprodukte bei unvollständiger Verseifung und aus dem Gang der Hehner- und Verseifungszahlen im Einklange mit der Geitelschen Auffassung auf die Existenz von Di- und Monoglyzerid schloß, während L. Balbiano[3]) diese Ausführungen Lewkowitschs nicht für bindend erachtet, ohne aber diesen von der Stichhaltigkeit seiner Einwände zu überzeugen.[4]) Balbiano[5]) zeigt nun weiter an dem Beispiele der Verseifung von Tribenzoïn mit wässeriger 10%iger Natronlauge, daß bei unvollständiger Verseifung der unverseifte Rückstand bloß reines Tribenzoïn enthält, welche Tatsache den quadrimolekularen Verlauf

$$C_3H_5(OR)_3 + 3\,NaOH = C_3H_5(OH)_3 + 3\,RONa$$

beweise. Die Befunde Lewkowitschs erklärt er[6]) daraus, daß die von letzterem untersuchten Produkte Oxysäuren enthielten, die durch Oxydation vorhandener Ölsäure beim Erhitzen an der Luft entstanden wären. Einige Gegenbemerkungen Lewkowitschs[7]) sucht Balbiano[8]) dadurch zu widerlegen, daß er den der Verseifung inversen Vorgang, die Ätherifizierung von Glyzerin mit Benzoylchlorid, verfolgt. Hierbei entsteht gleichfalls nur ein einziges Produkt, Tribenzoïn, so daß nach Balbiano die Annahme einer stufenweisen Reaktion über Mono- und Dibenzoïn hier ebensowenig berechtigt sei, wie bei der Verseifung selbst. In Bestätigung dessen kommt Fanto[9]) in seinen schon erwähnten

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **36** (1900), S. 641.

[2]) J. Soc. Chem. Ind. **17** (1899), S. 1107; Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch. **33** (1900), S. 89; J. Chem. Soc. London, **15** (1899), S. 190.

[3]) Gaz. Chim. ital., **32**, I (1902), S. 265.

[4]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **36** (1903), S. 175.

[5]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **36** (1903), S. 1571; Gaz. chim. ital., **33**, I (1903), S. 312.

[6]) Gaz. chim. ital. **34**, II, (1904), S. 55.

[7]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges., **36** (1904) S. 3766; **37** (1904), S. 884.

[8]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges., **37** (1904), S. 155; Gaz. chim. ital., **34**, I, (1904), S. 286.

[9]) l. c.



Untersuchungen auf Grund seiner Erfahrungen an Talg und Tristearin (und auch an Olivenöl) zu dem Schlusse, daß bei der Verseifung von Fett mit Kali das Vorhandensein von Di- und Monoglyzerid in partiell verseiften Fetten (bei ungenügendem Alkali und frühzeitiger Unterbrechung) nicht nachweisbar wäre, daß also die Verseifung unter diesen Verhältnissen quadrimolekular verläuft.[1])

Die Theorie der Verseifung von Triglyzeriden im heterogenen System muß sich den von Nernst[2]) für solche Fälle kürzlich entwickelten Gesetzen der Reaktionsgeschwindigkeit anschließen. Die Gesamtgeschwindigkeit des Reaktionsfortschrittes ist die Resultante aus den zwei Teilgeschwindigkeiten des räumlichen Zueinandergelangens der Reaktionskomponenten und der eigentlichen chemischen Reaktion.[3]) Was wir beobachten, ist die Superposition des Fortschrittes dieser beiden Vorgänge, von denen der erstere rein physikalischer, der letztere rein chemischer Natur ist. Die physikalische Reaktion ist ein Diffusionsphänomen, das bei Annahme fortgesetzter Sättigung an der Grenzschichte der beiden Phasen und unter der Voraussetzung, daß praktisch nur die Diffusion des Bodenkörpers in Betracht käme, dem Gesetze

$$\frac{dx}{dl} = v\frac{dc}{dt} = k'(C - c)$$

folgt, wenn x die schon gelöste Menge, v das Volumen des flüssigen Anteils, c die jeweilige Konzentration an in demselben gelösten Körper, C die Sättigungskonzentration, k' eine Konstante bedeutet. Durch Integration erhält man

$$\frac{k'}{v} = \frac{1}{t}\,ln\,\frac{C}{C - c}$$

oder unter Einbeziehung von v in die Konstante und Einführung Briggscher Logarithmen

$$k = \frac{1}{t}\log\frac{C}{C - c},$$

also formal eine für monomolekulare Reaktion gültige Beziehung, obwohl naturgemäß der betrachtete Vorgang mit dem eigentlichen

[1]) Vgl. hingegen R. Kremann, l. c.

[2]) Z. f. physik. Chem. 47 (1904), 52.

[3]) Bei Akzeptierung der Geitelschen Annahme, daß das Fett sich mit Wasser sättigt und in dieser Fett-Wasserphase gleichfalls die Verseifung erfolgt, indem das verbrauchte Wasser durch Diffusion ständig ersetzt und die gebildeten, wasserlöslichen Produkte an die wässerige Phase abgegeben werden, ist die Gesamtgeschwindigkeit gleichfalls als Superposition dieser einzelnen Geschwindigkeitskomponenten aufzufassen.

Reaktionsmechanismus gar nichts zu tun hat. Dieser würde sich erst aus dem zeitlichen Verlaufe des in der Flüssigkeit allein sich abspielenden, chemischen Prozesses ergeben, der den Diffusionsvorgang überlagert, und so erkennt man leicht, daß im allgemeinen infolge dieser Superposition die gewöhnlichen Geschwindigkeitsgleichungen auch der Form nach nicht erfüllt sein werden, wie dies jüngst von H. Goldschmidt[1]) speziell im Hinblick auf die Esterverseifung im heterogenen Systeme betont worden ist.

Dieser komplizierte Fall erfährt jedoch häufig dadurch eine Vereinfachung, daß eine der beiden Komponentialgeschwindigkeiten gegenüber der andern so groß wird, daß wir messend bloß die Geschwindigkeit der anderen Komponente verfolgen. Dies würde einerseits zutreffen, wenn der chemische Umsatz unendlich (sehr) schnell gegenüber der Diffusion stattfindet, andererseits wenn umgekehrt gerade die Diffusion der unendlich (vielfach) schnellere Vorgang ist. Nur im letzteren Falle messen wir die wirkliche chemische Reaktionsgeschwindigkeit, die uns Aufschluß über die tatsächliche Reaktionsordnung zu geben vermag, im ersteren Fall nur die Diffusionsgeschwindigkeit, die uns den Reaktionsmechanismus als scheinbar monomolekular ergibt. H. Goldschmidt bemerkt richtig im Hinblick auf eine jüngst erschienene Experimentaluntersuchung R. Kremanns[2]) über die Kinetik und speziell über die Verseifung in inhomogenem System, daß die Annahme des letzterwähnten, extremen Falles auch bei noch so guter Verteilung des Esters wegen seiner relativ langsamen Verseifbarkeit der Berechtigung entbehrt, daß wir hingegen umgekehrt bei guter Rührung und Schüttelung die Auflösungsgeschwindigkeit des Esters wegen der sich darbietenden großen Oberfläche als groß gegenüber der Verseifungsgeschwindigkeit voraussetzen können, so daß die Verseifung in dauernd gesättigter Lösung vor sich geht.

Ob für Triglyzeride oder für einzelne derselben die eine oder andere Möglichkeit zutrifft, kann nur das Experiment entscheiden. Soweit etwa ihr Verhalten den zuvor genannten Bedingungen entspräche — was noch keineswegs sichergestellt ist —, würden sich für die Triglyzeride die folgenden Reaktionsformeln ergeben, wenn C_3, bzw. C_2 und C_1 die Sättigungskonzentrationen des Triglyzerids, bzw. des eventuell auftretenden Di- und Monoglyzerids, welche wir ebenfalls als wenig, aber schnell löslich voraussetzen wollen, bedeuten; X, die Menge der

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. **11** (1905), 430. Daselbst findet sich auch eine Literaturzusammenstellung über die auf dem Gebiete der heterogenen Verseifung vorliegenden Arbeiten.

[2]) Monatshefte für Chemie **26** (1905), 315.



abgespalteten Fettsäuren, bzw. die Menge des verschwundenen Alkalis, ist nach früherer Bezeichnungsweise gleich $z+y+x$.

1. Im Falle der Katalyse:

a) bei tatsächlich oder scheinbar quadrimolekularer Verseifung:

$$\frac{dX}{dt}=kC_3$$

$$kC_3=\frac{X}{t};$$

b) bei bimolekularer Verseifung mit den bezüglichen Verseifungsgeschwindigkeiten k_3, k_2, k_1:

$$\frac{dz}{dt}=k_3C_3;\quad \frac{dy}{dt}=k_2C_2;\quad \frac{dx}{dt}=k_1C_1;$$ [1]) daher

$$\frac{d(z+y+x)}{dt}=\frac{dX}{dt}=k_3C_3+k_2C_2+k_1C_1=k$$

$$k=\frac{X}{t}.$$

2. Im Falle der Verseifung mit Alkali (Anfangskonzentration a):

a) bei quadrimolekularer Verseifung:

$$\frac{dX}{dt}=kC_3(a-X)^3$$

$$\int\frac{dX}{(a-X)^3}=kC_3t+\text{konst.}$$

$$kC_3=\frac{1}{2a^2t}\,\frac{X(2a-X)}{(a-X)^2};$$

b) bei scheinbar quadrimolekularer, tatsächlich bimolekularer Verseifung:

$$\frac{dX}{dt}=k'C_3(a-X)$$

$$kC_3=\frac{1}{t}\log\frac{a}{a-X};$$

c) bei bimolekularer Verseifung mit den bezüglichen Verseifungsgeschwindigkeiten k_3, k_2, k_1:

---

[1]) Hierbei ist vorausgesetzt, daß gleich von beginnender Verseifung an auch die beiden Zwischenstufen fortgesetzt als Bodenkörper vorhanden sind.

$$\frac{dz}{dt} = k_3 C_3 (a - X)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_2 C_2 (a - X)$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1 C_1 (a - X)$$

$$\frac{d(z + y + x)}{dt} = \frac{dX}{dt} = (k_3 C_3 + k_2 C_2 + k_1 C_1)(a - X) = k'(a - X)$$

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a - X}.$$

Wir erkennen aus diesen Beziehungen, daß unter den genannten Bedingungen die Form der gültigen Gleichung im Falle der Katalyse überhaupt keinen Einblick in den speziellen Reaktionsmechanismus gewährt, während bei der Verseifung mit Alkali eine Entscheidung zwischen direkter und (nachweisbar oder nicht nachweisbar) partieller Verseifung möglich ist. Das spezielle Verhältnis $k_3 : k_2 : k_1$ ist hierbei formal ohne Einfluß, also auf diesem Wege auch nicht bestimmbar.

Gleichung Fall 1a wurde von Löwenherz[1]) für einwertige Ester gut bestätigt gefunden. Zusammengehalten mit Gleichung Fall 1b sagt sie, auf Fett angewendet, aus, daß unter den angegebenen Voraussetzungen die Spaltung der Fette durch Kochen mit verdünnter Säure, titrimetrisch verfolgt, proportional der Zeit verlaufen müßte. Die Geitelsche Schlußfolgerung[2]) aber, daß diese Gleichung nur mit direkter Spaltung in Fettsäure und Glyzerin vereinbar sei, ist nicht zulässig. Sie sagt über den Reaktionsmechanismus überhaupt nichts Näheres aus. Der weitere Einwand, daß die Spaltung der Fette unter den genannten Verhältnissen erwiesenermaßen nicht proportional der Zeit erfolgt, mag ja stichhaltig sein; dies aber mit der Annahme der Verseifung innerhalb der wasserhaltigen Phase erklären zu wollen, ist nicht unbedingt nötig; eher wird die ausdrückliche Voraussetzung der obigen Gleichungen, die Größe der Auflösungs- gegenüber der Reaktionsgeschwindigkeit, also Verseifung innerhalb der dauernd gesättigten homogenen Phase, nicht immer zutreffen. Diese Voraussetzung bedarf natürlich von Fall zu Fall des besonderen Nachweises ihrer Statthaftigkeit; für die theoretische Behandlung des nur scheinbar direkten Verseifungsprozesses erscheint sie mir am ehesten bedenklich, da dann die Auflösungsgeschwindigkeit des

---

[1]) l. c.

[2]) (1898) S. 127.

Di- und Monoglyzerids noch vielemal größer als ihre der Annahme gemäß ohnehin sehr große Verseifungsgeschwindigkeit sein müßte. Auch sonst werden wir die Auflösungs- bzw. Diffusionsgeschwindigkeit, insbesondere bei sehr schwer löslichen Glyzeriden, selbst bei bester Rührung und Schüttelung durchaus nicht immer von vornherein als genügend groß voraussetzen dürfen. Fanto[1]) nimmt die Diffusion an der Grenzfläche der Phasen in den von ihm untersuchten Verseifungsprozessen im Gegenteil als klein an und schiebt teilweise auch diesem Umstande die mögliche Bevorzugung quadrimolekularer Reaktionen in den betreffenden heterogenen Systemen zu. Zweifellos dürfte bei der so geringfügigen Wasserlöslichkeit speziell der Fette die Diffusion des verseifenden Alkalis gegen die Fettphase hin über die Diffusion des Glyzerids in das Innere der wässrigen Phase sehr überwiegen.

Die „heterogene" Geschwindigkeitskonstante im Falle 1a, 2a und 2b stellt unmittelbar das Produkt dar aus Löslichkeit und „homogener" Geschwindigkeitskonstante.[2]) Im Anschluß an die Kremannschen[3]) Versuche konnte H. Goldschmidt[4]) jüngst durch gesonderte Bestimmung der beiden letzteren Größen die Richtigkeit der Beziehung

$$k_{\text{heterogen}} = \text{Esterlöslichkeit mal } k_{\text{homogen}}$$

für die Verseifung von benzoësaurem Äthyl mit wässerigem Alkali in der Tat nachweisen, und so seine Annahme, daß in diesen und ähnlichen Fällen die Geschwindigkeit, mit der im heterogenen Systeme Alkali verschwindet, nicht die Auflösungsgeschwindigkeit des Esters, sondern seine Verseifungsgeschwindigkeit ist, bestätigen.

Hydrolyse durch Wasser.

Wie bereits erwähnt, vermag Wasser allein bei höherem Atmosphärendrucke vollständige Hydrolyse der Fette zu bewirken, hingegen wäre die Annahme, daß das Kochen eines Fettes mit Wasser schon genüge, um ein Fett auch nur teilweise zu verseifen, unrichtig. Erst eine Temperatur über 100° C., verbunden mit erhöhtem Druck, bewirkt einigermaßen erhebliche Spaltung; der Fortschritt des Prozesses, gemessen an den Mengen der End-

[1]) l. c.

[2]) Für die Konstante im Fall 1b und 2c gilt ersichtlicherweise eine ganz ähnliche Beziehung.

[3]) l. c.

[4]) l. c.

produkte, hängt von der Höhe der Temperatur und des Druckes einerseits, von der Zeit, der Einwirkung andererseits ab. Klimont[1]) hat in dieser Richtung Versuche angestellt, deren Ergebnisse in den nachfolgenden Tabellen zusammengefaßt sind.

Druck von 7 Atm. entsprechend einer Temperatur von 165° C.

Name des Fettes	Säurezahlen nach			
	2 Std.	4 Std.	6 Std.	8 Std.
Kokosfett	0·1	0·3	0·5	0·9
Japanwachs	4·8	5·3	9·4	13·1
Kerntalg	17·5	37·2	67·3	84·8
Preßtalg	15·3	38·3	65·5	81·6
Kakaobutter	12·3	24·5	45·1	62·6
Olivenöl	15·1	32·1	53·0	71·4
Sesamöl	14·3	31·1	56·2	76·0
Kottonöl	10·0	23·2	36·3	51·7
Leinöl	11·4	21·1	43·3	56·1

Druck von 15 Atm. entsprechend einer Temperatur von 199° C.

Name des Fettes	Säurezahlen nach			
	1½ Std.	2 Std.	4 Std.	6 Std.
Kokosfett	78·6	90·2	123·9	185·5
Japanwachs	—	12·3	32·5	46·1
Kerntalg	—	62·3	106·3	155·8
Preßtalg	—	60·4	98·7	160·2
Kakaobutter	—	34·5	76·1	160·5
Olivenöl	—	66·5	114·5	159·5
Sesamöl	—	61·7	108·4	153·7
Kottonöl	—	42·2	80·2	128·6
Leinöl	—	38·1	78·5	130·5

Es muß jedoch hervorgehoben werden, daß ein Druck von mehreren Atmosphären kein Postulat für die Verseifung ist, denn es ist Erfahrungssache, daß überhitzter Dampf, welcher nur wenig mehr als Atmosphärendruck zu besitzen braucht, stets imstande ist, die Hydrolyse zu bewirken. Freilich schreitet der Prozeß in diesem Falle nicht im gleichen Maße fort, wie wenn er unter Druck erfolgen würde. Die technische Verseifung mittels Wasserdampfes unter einem Druck von 15 Atmosphären in Autoklaven wurde versucht. Anwendung findet sie nicht.

[1]) Zeitschr. f. ang. Ch. 1901, 51.

Autoklavenverseifung.

Zur Wasserverseifung im weiteren Sinne gehört auch die sogenannte Autoklavenverseifung. Sie erfolgt in der Weise, daß man die Fette in Autoklaven bei einem Drucke von 8—10 Atmosphären mit Wasser und relativ geringen Mengen Kalk, Magnesia oder Zink oder deren Seifen unter stetem Umrühren oder Dampfdurchleiten 10 Stunden lang erhitzt.

Die Fette werden bei diesem Verfahren fast vollständig in Glyzerin und Fettsäuren zerlegt. Ersteres wird vom Wasser gelöst, letztere enthalten die Erdalkalimetallseife eingeschlossen und müssen daher behufs Zersetzung derselben mit Schwefelsäure behandelt werden. Da sich bei der Verwendung von Kalk der in Wasser resp. verdünnter Schwefelsäure schwer lösliche Gips bildet, so wird die Anwendung von Magnesia häufig vorgezogen.

Die Theorie dieser Art Verseifung war lange Zeit strittig. Es wurde insbesondere eine Art katalytische Wirkung der Kalkmilch angenommen.

Stiepel hat den Autoklavenprozeß einer experimentellen und theoretischen Untersuchung unterzogen[1]) und gelangt hierbei zu folgenden Ergebnissen:

1. Bei der Verseifung mit Erdalkalien oder Zink entstehen neutrale Seifen, welche sich im überschüssigen Fette lösen.
2. Die Autoklavenmasse besitzt keinen alkalischen, sondern sauren Charakter.
3. Durch das Lösen der Seifen im Fett wird die Berührungsfläche zwischen dem oben liegenden Fett und dem unten befindlichen Wasser durch erhöhte Emulsionsbildung vergrößert und der Verseifungsprozeß, welcher wesentlich durch Wasserwirkung vor sich geht, begünstigt.

Demnach ist die Autoklavenverseifung kein Prozeß, welcher seinen Fortgang dem Kalk als Katalysator verdankt, sondern sie wäre eine Wasserverseifung, begünstigt durch die Emulsion, welche die im Fette gelöste Kalkseife zwischen Wasser und Fett hervorruft.

Zu einem solchen Prozesse ist das Entstehen einer in Wasser unlöslichen Seife erforderlich, da eine wasserlösliche Seife nicht in derselben Weise wirken würde. Der Verseifungsprozeß mit geringen Mengen von Ätzkali verläuft anders: bei höheren Temperaturen wird die Seife auch mit geringen Mengen Wasser ge-

[1]) Seifenfabrikant 1902, 234.

spalten, so daß sich der Verseifungsprozeß zwischen Fett und freies Alkali enthaltendem Wasser an der Grenzfläche vollzieht.

Der Autoklavenprozeß wird in der Praxis benutzt, um aus Fetten die freien Fettsäuren herzustellen. Er wurde zuerst von Milly 1851 eingeführt, nachdem dessen Verfahren, die Fette mit überschüssigem Kalk in offenen Kesseln zu erhitzen und die Kalkseifen mit Schwefelsäure zu zersetzen, manche Übelstände aufgewiesen hatte. Heute wird, wie angegeben, das Fett in geschlossenen Gefäßen mit 1—3 Prozent Kalk, noch besser Magnesia, welches schon in geringerer Menge denselben Effekt hervorruft, und mit Wasser bei 8—10 Atmosphären (170—180° C.) durch 8—10 Stunden unter steter Digestion mittels Dampf oder Mischflügel erhitzt.

Nach Beendigung des Prozesses wird die Reaktionsmasse, welche aus Fettsäuren, Kalk- oder Magnesiaseife und sehr verdünntem Glyzerin besteht, in ein Klärgefäß zum Absetzen des Glyzerinwassers geleitet. Nachdem letzteres von der Fettsäuremasse getrennt ist, wird diese in Bleibottichen mit verdünnter Schwefelsäure zur Zersetzung der in ihr gelösten Seife behandelt. Nun wird sie getrocknet und in gußeisernen oder ausgebleiten Apparaten mit konzentrierter Schwefelsäure digeriert. Es bildet sich hierbei Sulfostearinsäure. Hierauf wird mit Wasser aufgekocht, wodurch die Sulfostearinsäure in Oxystearinsäure umgewandelt wird. Die gewaschenen Fettsäuren werden nunmehr in einen Destillationsapparat gebracht und mit überhitztem Dampf von ungefähr 300° C. destilliert. Hierbei verwandelt sich die Oxystearinsäure in die feste Isoölsäure, zum Teile auch in das gleichfalls feste Stearolakton. Bei der Destillation geht zuerst Palmitinsäure, sodann Stearinsäure und Ölsäure über, schließlich Oxysäuren und Stearolakton. Diese kombinierte Methode erhöht die Ausbeute an festen Fettsäuren beträchtlich.

Nunmehr läßt man die reinen Destillate in verzinnten Eisenschalen kristallisieren und preßt sie weiterhin in hydraulischen Pressen bei 250—300 Atmosphären Druck erst kalt, dann warm (40—50° C.). Die Preßkuchen können nochmals umgeschmolzen und gepreßt werden. Die flüssigen Teile werden in Kühlräumen behufs Ausscheidung der in ihnen noch enthaltenen festen Säuren stehen gelassen, sodann zentrifugiert. Die festen Säuren werden zur Kerzenfabrikation verwendet.

Um aus dem glyzerinhaltigen Wasser Glyzerin zu gewinnen, werden zunächst die in der Flüssigkeit gelösten oder suspendierten Verunreinigungen (Kalk- oder Magnesiumsalze, Fettsäuren, Seifen, Neutralfettteilchen, Eiweißstoffe) durch die geeigneten Fällungs-

mittel und durch Filtration entfernt. Hierauf wird im Vakuum eingedampft und das herausfallende Salz entfernt. Das so erhaltene Produkt bildet als Rohglyzerin bereits Handelsware. — Um es zu reinigen, wird es auf die Dichte 1·1 verdünnt und mit überhitztem Dampf von 110—120° C. behandelt. Hierbei gehen die sauren Produkte über. Nunmehr läßt man die Temperatur auf 170° C. steigen, um zu konzentrieren.

Die vollständige Reinigung wird in Vakuumapparaten durchgeführt. Dampf von 200—300° C. steigert die Temperatur des Rohglyzerins auf 130—180° C. Die Glyzerindämpfe streichen durch auf zirka 80° C. geheizte Kolonnenapparate. In diesen kondensiert sich hochprozentiges Glyzerinwasser und wird außerdem durch stetig durchströmenden Dampf angereichert. Die Vakuumapparate bringen den Vorteil mit sich, daß hohe Temperaturen angewandt werden können, ohne daß sich das Glyzerin zersetzt.

Hydrolyse durch Säuren.

Bekanntlich bewirken auch Säuren bei Estern den Verseifungsprozeß. Es wurde hierbei früher angenommen, daß sich intermediär der Säurerest an die Karboxylgruppe der Estersäure anlagert, hierauf erst durch die Elemente des Wassers die gemischten Fettsäureanhydride sich in die betreffenden Säuren weiter zerlegen. So z. B. nahm man bei Einwirkung von Salzsäure auf einen einfachen Ester an, daß intermediär ein Säurechlorid sich bilde, welches sich sodann weiterhin in Fettsäure und Salzsäure zerlege.

$$1.\quad RCOOC_2H_5 + HCl = R.COCl + C_2H_5OH$$

$$2.\quad RCOCl + H_2O = RCOOH + HCl.$$

Schwefelsäure würde folgenden Prozeß bedingen:

$$1.\quad RCOOC_2H_5 + H_2SO_4 = RCOSO_4H + C_2H_5OH$$

$$\text{resp.}\quad \begin{matrix} RCOOC_2H_5 \\ RCOOC_2H_5 \end{matrix} + H_2SO_4 = \begin{matrix} RCO \\ RCO \end{matrix}\Big\rangle SO_4 + 2\,C_2H_5OH.$$

$$2.\quad RCOSO_4H + H_2O = RCOOH + H_2SO_4$$

$$\text{resp.}\quad \begin{matrix} RCO \\ RCO \end{matrix}\Big\rangle SO_4 + H_2O = 2\,RCOOH + H_2SO_4.$$

Daß der Prozeß so verläuft, wie ihn die Gleichungen ausdrücken, wurde experimentell nicht nachgewiesen; es schienen jedoch verschiedene Umstände für diese Annahmen zu sprechen,

z. B. die Tatsache, daß konzentrierte Säuren stärker und rascher hydrolysierend wirken, als verdünnte. Tafel hat indessen nachgewiesen, daß zur Annahme intermediärer Reaktionen kein Grund vorliege. Vielmehr kann die Wirksamkeit zugesetzter Säuren lediglich auf Rechnung des katalytischen Einflusses ihrer Wasserstoffionen gesetzt werden.[1])

Selbstverständlich kann die Hydrolyse noch durch andere Umstände gefördert werden. So z. B. vermag konzentrierte Schwefelsäure in erheblichem Maße ein Fett zu lösen, und erleichtert dadurch den Prozeß auf ähnliche Weise wie ein Mittel, welches das Fett mit Wasser emulgiert.

Von Mineralsäuren wurden bezüglich ihrer Fähigkeit, den hydrolytischen Prozeß zu beschleunigen, nur Salzsäure, Schwefelsäure und schweflige Säure untersucht. Insbesondere die Schwefelsäure findet im technischen Betriebe zur Verseifung der Fette praktische Verwendung.

Bei der sogenannten Schwefelsäureverseifung wird das Fett in Zylindern, welche Mischflügel besitzen, mit 4—6 Prozent seines Gewichtes konzentrierter Schwefelsäure bei mäßiger Temperatur behandelt, hierauf mit Wasser unter Dampfzufuhr ausgekocht. Da die Fette meist Ölsäureglyzerid enthalten, wirkt die Schwefelsäure noch in einem anderen Sinne, indem eine Anlagerung der Sulfogruppen an die doppelte Bindung stattfindet, Ölsäure wird sulfoniert. Beim nachherigen Kochen mit Wasser bilden sich Oxystearinsäuren. Da letztere fest sind, findet hierdurch eine Vermehrung der festen Fettsäuren statt und dies ist der Grund, aus dem die Schwefelsäureverseifung, trotz der dunklen Endprodukte, welche sie liefert, Anwendung findet.

Während die Schwefelsäureverseifung ohne Druck vor sich geht, muß mit schwefliger Säure unter Druck gearbeitet werden. Stein, Bergé und de Roubaix, welche dieses Verfahren vorgeschlagen haben,[2]) empfehlen die Anwendung einer 2—3$^0/_0$igen Lösung schwefliger Säure oder eines Bisulfits bei 170—200^0 C., gleichzeitig diejenige eines Überdruckes bis zu 18 Atmosphären.

In die Reihe der Verfahren, welche Säuren als Hydrolysenkatalysatoren benutzen, gehört auch die Anwendung sulfurierter aromatischer Kohlenwasserstoffe. Twitchell[3]) löst Ölsäure in Benzol und läßt auf dieses Gemisch konzentrierte Schwefelsäure

[1]) Cf. Tafel, Zeitschr. f. physik. Chemie 19 (1896) S. 592. Ferner vergl. das Kapitel „Theorie der Triglyzeridverseifung".

[2]) D. R.-P. 1891, 61, 329.

[3]) D. R.-P. 114, 491.

einwirken. Er setzt hierauf der zu hydrolysierenden Fettmasse 1—2 Prozent dieses Produktes zu und behandelt mit Dampf; auf diese Weise geht die Verseifung leicht vonstatten. Es ist klar, daß Benzolsulfosäure hierbei ganz wie Schwefelsäure als Katalysator wirkt, daß Sulfogruppen an die Fettsäuren angelagert und durch den Dampf wieder abgespalten werden. Der Vorteil liegt offenbar darin, daß Benzolsulfosäure im Fette leichter löslich ist, als Schwefelsäure, daher die Umsetzung auch leichter bewerkstelligt.

Hydrolyse durch Basen.

Die ursprüngliche und praktisch am meisten angewandte Hydrolysierungsmethode ist diejenige durch Basen. Der Prozeß findet derart statt, daß die Fette in Fettsäuren, Salze und Glyzerin zerlegt werden.

$$\begin{array}{lclcl}
\mathrm{CH_2COOR'} & & \mathrm{R'COOM} & & \mathrm{CH_2OH} \\
| & & & & | \\
\mathrm{CH\,COOR''} & + 3\,\mathrm{MOH} = & \mathrm{R''COOM} & + & \mathrm{CH_2OH} \\
| & & & & | \\
\mathrm{CH_2COOR'''} & & \mathrm{R'''COOM} & & \mathrm{CH_2OH}
\end{array}$$

Alle Basen wirken verseifend, jedoch nicht mit dem gleichen Effekte. Während die wasserlöslichen Alkalihydrate auch wasserlösliche Seifen bilden, die sich im Überschusse von Wasser lösen, so daß das noch nicht zur Reaktion gelangte Fett den Angriffen des Alkalis bloßliegt, erschweren die Erdalkalimetalle die Verseifung; Erdalkaliseifen sind nämlich in Wasser unlöslich, hingegen ein wenig löslich im Fette. Sie umhüllen die Fettteilchen und entziehen sie daher der weiteren Einwirkung der Base — freilich nicht auf die Dauer. Immerhin läßt sich mit kaustischen Alkalien leichter verseifen, als mit Erdalkalien.

Man kann unter gewöhnlichen Umständen (d. h. bei normalem Drucke, bei der Siedetemperatur des Wassers und bei mittlerer Konzentration) Fett nicht mit einem unter der theoretischen Menge bleibenden Alkalizusatz verseifen, so daß das Alkali auf Art eines Katalysators wirken würde. Mit anderen Worten, man kann nicht darauf rechnen, daß die gebildete Seife durch Hydrolyse in Fettsäuren und Alkali gespalten wird und dieses neue Mengen von Fett verseift, denn die entstandene Seife läßt sich durch Wasser erst bei großer Verdünnung zerlegen. In großer Verdünnung aber sind Alkalien nicht imstande, Fett zu verseifen. Um das Reagens nach der Reaktion in seinen ursprünglichen Zustand zurückzuverwandeln, ist eine Änderung der Konzentra-

tion notwendig und um es wieder reaktiv zu machen, ist abermals eine Änderung der Konzentration nötig; das Alkali kann daher bei konstanter Konzentration nicht in einen Kreisprozeß eintreten.

Will man ein Fett mit Ätzalkalien verseifen, so genügt es aber auch nicht, äquivalente Mengen aufeinander einwirken zu lassen, sondern es muß ein die theoretisch erforderliche Menge übersteigender Überschuß an Ätzalkalien verwendet werden. Diese Erfahrungstatsache läßt sich leicht erklären. Da das Alkali an die Fettsäuren gebunden wird, reduziert sich die Menge der Reaktionsprodukte, mithin verringert sich im gleichen Maße die Reaktionsgeschwindigkeit. Der Prozeß würde, theoretisch betrachtet, bei genau äquivalenten Reaktionsprodukten unendlich lange dauern; es muß daher, um die Fettsäuren ganz zu neutralisieren, ein Überschuß von Alkali angewandt werden.[1])

Im Laboratorium wendet man nicht wässerige, sondern alkoholische Laugen an, weil der Verseifungsprozeß infolge der Löslichkeit der Fette in Alkohol rascher vor sich geht. Man arbeitet um so besser, je konzentrierter die alkoholische Lauge ist.

Kossel, Krüger und Obermüller[2]), sowie Bull[3]) haben überhaupt die Anwendung von Natriumalkoholat vorgeschlagen. Sie geht momentan vor sich. Bull hat gezeigt, daß, wenn man ein Molekül Natriumalkoholat auf ein Triglyzerid einwirken läßt, sich neben den Fettsäureäthylestern das Natriummonoglyzerid bildet:

$$\begin{array}{l}CH_2OR\\ |\\ CHOR\\ |\\ CH_2OR\end{array} + NaOC_2H_5 + 2C_2H_5OH = \begin{array}{l}CH_2OH\\ |\\ CHOH\\ |\\ CH_2ONa\end{array} + 3ROC_2H_5$$

Durch Zusatz von Wasser zerlegt sich die Reaktionsmasse in Glyzerin und Fettsäuren.[4])

Auch bei der Verseifung mit alkoholischem Kali findet mindestens intermediär eine Bildung von Fettsäureestern statt; dies ist insbesondere von Allen[5]) und Henriques[6]) nachgewiesen worden. Eine theoretisch nicht zureichende Menge von Alkali ist imstande, eine vollständige Abscheidung des Glyzerins herbeizu-

[1]) Cf. Stiepel, Der Seifenfabrikant, 1902, S. 232.
[2]) Zeitschrift für phys. Chem., 15, 321, 330.
[3]) Chem.-Ztg. 1900, 814.
[4]) Vergl. übrigens auch das Kapitel „Theorie der Triglyzeridverseifung".
[5]) Chem. news 1891, 64.
[6]) Zeitschrift f. angew. Chem. 1898, 697.



führen. Zugleich bilden sich je nach dem angewandten Alkohol die Fettsäureester des betreffenden Alkohols (Methyl-, Äthyl-, Amylester).

Henriques hat ein Verfahren zur Verseifung der Fette in der Kälte angegeben.[1]) Es wird derart ausgeführt, daß Ätzkali mit 95prozentigem Alkohol erhitzt wird, um die notwendige Lauge herzustellen. Man löst das Fett in Petroläther, resp. Benzin, mischt mit der alkoholischen Lauge und läßt 24 Stunden lang stehen. Dieses Verfahren findet dort Anwendung, wo die zu verseifende Substanz nicht erhitzt werden darf, sei es wegen der Färbung oder wegen unliebsamer Nebenreaktionen.

Wachse werden schwerer verseift als Fette. Becker[2]) hat vorgeschlagen, zur Verseifung der Wachse alkoholische Kalilauge unter Druck anzuwenden. Die Ursache der relativ schwereren Verseifbarkeit der Wachse liegt einerseits darin, daß sie hochmolekulare Fettsäuren zu Bestandteilen haben, deren Seifen in Wasser schwerer löslich sind, ferner darin, daß Ester, die aus hochmolekularen Säuren und schwerer löslichen Alkoholen bestehen, schwerer spaltbar sind, als solche niedrig molekularer Bestandteile.

Die fabriksmäßige Verseifung der Fette durch Basen führt zu Seifen und Glyzerin.

Je nach dem zur Verseifung angewandten Alkali unterscheidet man die aus Natron hergestellten Kernseifen und die aus Kali hergestellten, weichen Schmierseifen, und je nach dem benutzten Öle bezeichnet man die Seifen als Ölseifen, Kokosseifen, Palmseifen, Transeifen usw. Andere Bezeichnungen wie Halbkernseifen, Glyzerinseifen, Kornseifen, Schalseifen, beziehen sich auf ganz spezielle Darstellungsverfahren. Hervorgehoben sei, daß man unter Kernseife eine möglichst wasserarme Natronseife, unter geschliffener Seife eine wasserreiche Natronseife versteht. Leimseifen sind Seifen, welche die Unterlauge vom Sieden enthalten (meist Kaliseifen), und gefüllte Seifen solche, welchen Wasserglas, Mineralien, Stärke usw. zugesetzt ist.

Um aus einem Fette eine Seife zu sieden, ist es nötig, erst eine Emulsion von Fett und Lauge herzustellen. Zu dem in einem offenen Kessel (Seifensiederstutzen) befindlichen Fette setzt man daher erst ein Viertel der erforderlichen Lauge von 8—10° Bé. hinzu und erhitzt; sodann gibt man stärkere Lauge hinzu. Es

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, 721.
[2]) Korrespondenzbl. d. Vereins analytischer Chemiker 2, 57.

tritt nun „Verband“ ein und auf der Zunge spürt man keinen beißenden Geschmack. Nun setzt man den Rest 12—13grädiger Lauge zu und kocht weiter, bis von einem Spatel der sogenannte Seifenleim in Strähnen abläuft. Man erhitzt weiter, bis sich die Seife beim Herausnehmen in Fäden zieht, „spinnt“. Ist dieser Moment eingetreten, so wird die Seife durch Hinzufügen von Kochsalz ausgesalzen, d. h. von der Unterlauge geschieden. (Hat man mit Kalilauge gesotten, so wird hierdurch die Kali- in Natronseife übergeführt.) Letztere wird abgelassen, der Kessel mit Brettern (wegen des Schäumens) bedeckt und der Inhalt „hoch“ gesotten. Die Masse steigt auf. Hierbei werden unverseifte Fettreste noch verseift, gleichzeitig bindet die Seife Wasser. Die Seife wird sodann in Formen gegossen, erstarrt daselbst und wird hierauf in Platten und schließlich in Riegel geschnitten. Nach dem Trocknen ist die Seife verkaufsfähig.

Kokosfett läßt sich mit konzentrierten Laugen auch bei mäßiger Wärme (kalt) verseifen. Da Kokosfettseife sich aus ihren Lösungen durch Salze nicht abscheiden läßt, kann sie auch zum Waschen mit Seewasser benutzt werden.

Schmierseifen werden aus billigen Fetten mit Kalilauge hergestellt, ohne ausgesalzen und von der Unterlauge getrennt zu werden.

Medizinische Seifen sind neutrale Seifen, welche medikamentöse Stoffe (wie z. B. Desinfektionsmittel) enthalten.

Bleiseifen werden als Bleipflaster durch Erwärmen des Fettes mit Bleiglätte hergestellt. Will man sonst unlösliche Seifen herstellen, so ist es am besten, eine wässerige Seifenlösung mit der Lösung des betreffenden Salzes zu vermengen, z. B. mit Chlorcalciumlösung. Die Kalkseife fällt aus und kann abkoliert werden. Freilich kann man auch mit Kalkmilch verseifen, wobei man etwa das Doppelte der berechneten Menge als Überschuß anzuwenden hat.

Die das Glyzerin enthaltende Unterlauge wird, von kleinen Modifikationen abgesehen, wie das von der Antoklavenverseifung stammende Glyzerinwasser, aufgearbeitet.

Es sei noch erwähnt, daß Chevreuil und Gay Lussac 1825 ein Patent nahmen, um aus Kaliseifen durch Schwefelsäure Fettsäuren abzuscheiden. Diese Methode wurde erst durch die von Milly 1831 eingeführte Kalkverseifungsmethode verdrängt.

Enzymatische Fettspaltung.

(Nach S. Fokin.)

Durch Claude Bernard[1]) wurde erst die wichtige Rolle erkannt, welche der Pankreassaft bei der Fettverdauung spielt. Bei Verödung des Pankreas wird die Resorption der Fette gehindert und der Gehalt der Fäkalstoffe an denselben bedeutend erhöht. Fettes Öl liefert beim Schütteln mit Pankreassaft rasch eine völlig gleichmäßige, äußerst feine Emulsion, in welcher alsbald Spaltung eines Teiles des Öles in freie Fettsäuren und Glyzerin eintritt. Die Emulsionsbildung wird zum großen Teile auf die freien Fettsäuren zurückgeführt (Brücke[2]), Gad), da eine geringe Seifenmenge, welche durch Bindung eines Teiles der freien Fettsäuren an Alkali entsteht, den Emulsionsprozeß bedeutend befördert.

Bei den Pflanzensamen dagegen kann man die Bildung der Emulsion keinesfalls auf diese Weise erklären, weil die Reaktion stets in Gegenwart von Säuren verläuft. In diesem Falle ist es klar, daß die Emulsion durch die stickstoffhaltigen Substanzen des Samens gebildet wird. Im allgemeinen erhält man sehr gute Emulsionen aus Wasser und Fett, wenn man das letztere bis nahe zur Erstarrungstemperatur bringt. Diese Methode wird in der Technik angewendet, wenn die Rizinussamen als ein fettspaltendes Mittel zur Verwendung kommen.

Das fettspaltende Ferment wird von verschiedenen Forschern verschieden genannt: Pialyn, Steapsin, Lipase. Man muß höchstwahrscheinlich die Fermente der Pflanzensamen — Lipase — vom Steapsin, welches aus dem Magensafte, dem Serum des Blutes, der Pankreasdrüse und überhaupt aus tierischen Organismen ausgeschieden wird, unterscheiden. An diesen Benennungen ist in den folgenden Ausführungen festgehalten worden. Die Lipase wirkt in Gegenwart von Säuren fettspaltend und wurde noch nicht im löslichen Zustande gewonnen, während bei Steapsin das Vorhandensein von Alkalien erforderlich ist. Dasselbe kommt im Organismus im gelösten Zustande vor und kann z. B. aus der Pankreasdrüse durch Wasser oder Glyzerin extrahiert werden. Die fettspaltenden Pflanzenfermente zeigen jedoch untereinander auch manche Verschiedenheit. So unterscheidet sich das Ferment des Schöllkrautes sehr bedeutend von demjenigen der Rizinuspflanze.[3])

[1]) Cl. Bernard, Leçons de physiologie expériment. etc. Paris, 1856, 179.

[2]) Brücke, Sitzungsber. d. Wr. Akad. d. W., Bd. 61, Abt. II, 1870.

[3]) S. Fokin, Berichte der südrussischen Gesellschaft der Technologie, Charkow 1905.

Ähnlich unterscheidet sich nach Volhard[1]) das Magensteapsin von anderen tierischen, fettspaltenden Fermenten durch seine sprungweise und unregelmäßig verlaufende Wirksamkeit. Kastle und Loewenhart[2]) sowie Mohr[3]) haben diesen Prozeß an Schweinsleber studiert und gefunden, daß der Prozeß kein vollständiger ist, da sich ein Gleichgewichtszustand zwischen gebildeter Säure, Alkohol und unzersetztem Ester herstellt.

Der Fettspaltungsprozeß verläuft bei Verwendung des Pankreassaftes ebenfalls unvollständig. So zum Beispiel betrug die Spaltung des Fettes vermittels des Pankreassaftes, welcher einem lebenden Kalbe entnommen worden war (bei gleichen Volumteilen des Saftes und Fettes) in einem Falle 46·8%, im anderen 55·7%.[4]) Um die Wirkung des Pankreassaftes zu beschleunigen und zu vergrößern, ist der allmähliche Zusatz von sehr schwacher Sodalösung erforderlich. Am besten gelingt die Spaltung jedoch bei Zusatz von Galle; von dieser ist nur ein minimaler Zusatz notwendig und die Beigabe von Soda kann entfallen. Höchstwahrscheinlich übernehmen im letzteren Falle die Salze der Gallensäuren die Rolle der Soda. Mit Hilfe von Galle kann man die Spaltungsreaktion zu Ende führen, oder wenigstens Zahlen bekommen, welche sich der vollständigen Spaltung nähern.[5]) S. Fokin[6]) hat nachgewiesen, daß bei Fetten, die keine flüchtigen Säuren enthalten, mit Hilfe von Pflanzensamenenzymen die Spaltungsreaktion vollständig durchzuführen ist. Besondere Aufmerksamkeit verdient hier das Schöllkraut. Bei Butter beträgt die Spaltung 95·75%. Bei Kokosfett gelingt es unter gewissen Bedingungen, 96 und mehr Prozente zu spalten.

Connstein, Hoyer und Wartenberg[7]) erklären die Erscheinung der unvollständigen Spaltung der Glyzeride der niederen Säuren dadurch, daß das Enzym nicht genügende Energie besitzt, um die innigere Bindung der Moleküle solcher Säuren mit Glyzerin zu lösen, während bei den höheren Homologen, bei denen diese Bindung schwächer ist, die Hydrolyse schnell und leicht vor

---

[1]) Volhard, Zeitschr. klin. Med. 42, 414; Waldemar Stade, Beitrag zur chem. Physiologie und Pathologie 3, 291.

[2]) Amer. chem. Jour. 24, 491.

[3]) Wochenschr. f. Brauerei 19, 588.

[4]) S. Fokin, Chem. Revue über Fett- und Harzindustrie 1904 Nr. 11 und Ber. d. südr. Ges. etc. 1905.

[5]) Ber. d. südr. Ges. etc. 1905.

[6]) ibid.

[7]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1902, S. 3988.

sich geht. Aus der Abhandlung Fokins ist dagegen ersichtlich, daß auch die Glyzeride der niederen Säuren bei ihrer Spaltung keine Schwierigkeiten bereiten, wenn man die sich bildenden, in Wasser löslichen Säuren rechtzeitig beseitigt.

Über das Vorkommen des Steapsins im Blutserum sind die Ansichten geteilt. Hanriot[1]) gibt an, daß im Wirbeltierserum ein Enzym existiert, welches die Fettsäuren verseift. Arthus, sowie M. Doyon und A. Morel[2]) bestreiten jedoch die Richtigkeit dieser Ansicht.

Ein fettspaltendes Enzym findet sich ferner in Uraster — einer Echinodermenart — in der sogenannten Leber der Spinne, der Schnecke (im Sommer), in mehreren Crustazeen, gewissen Cephalopoden, der Sepia und nach Abelaus und Heim auch in den Eiern verschiedener Crustazeen.[3])

Endlich findet sich nach Gerard[4]) ein fettspaltendes Ferment in Penicillium glaucum und nach Camus[5]) in Aspergillus niger; in der letzten Zeit wurde ein derartiges Ferment auch in der Hefe konstatiert.

Schützenberger[6]) hat allem Anscheine nach als erster den Gedanken ausgesprochen, daß in den fetthaltigen Pflanzensamen sich ein Ferment befindet, das die Spaltung der Fette in Fettsäuren und Glyzerin bei der Entwicklung des Embryos, das heißt bei der Keimung des Samens, bewirkt.

Schmidt[7]) fand bei der Keimung verschiedener Samen 10 bis 30% freie Fettsäuren.

Sigmund[8]) konstatierte das unzweifelhafte Vorhandensein eines fettspaltenden Fermentes in Raps-, Mohn-, Hanf-, Mais- und Flachssamen.

Green[9]) hat als erster auf die Bedeutung hingewiesen, welche den in Wasser löslichen Säuren, die sich beim Keimungsprozesse bilden, zweifellos zukommt. Nach ihm beginnen die ruhenden, ungekeimten Rizinussamen bei Zugabe von schwacher

---

1) Comptes rend. de l'Acad. des Sciences Bd. 134, S. 1363.
2) Comptes rend. de l'Acad. des Sciences Bd. 134, S. 1002 u. 1254.
3) Green-Windisch, Die Enzyme, Berlin 1901.
4) ibid. 235.
5) Connstein, Hoyer und Wartenberg, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 35, S. 3988.
6) Green-Windisch, Die Enzyme, Berlin 1901.
7) Flora Bd. 74, S. 300.
8) L. Jost, Vorlesungen über Pflanzenphysiol., Jena, Verl. v. G. Fischer 1904, Bd. 192.
9) Proc. Roy. Soc. Bd. 48, S. 370.

Säurelösung ihre spezifische Wirkung zu äußern. S. Fokin[1]) hat eine große Anzahl von Samen verschiedener Pflanzen geprüft und in vielen Fällen eine Fettspaltung beobachtet, die 10 % überschritt und in manchen Fällen, wie zum Beispiel bei Cynoglossum officinale und Buxus sempervirens, 40 % und etwas mehr betrug. Gleichzeitig ist er auf Grund seiner Versuche mit den gekeimten Samen des Klatschmohnes (Papaver rhoeas), des Gartenmohnes (Papaver somniferum), von Linaria bipartita und noch einigen Linariaarten, des Hanfes, Flachses und Rizinus zum Resultate gekommen, daß der Keimungsprozeß selbst nur in den Samen, welche erfahrungsgemäß Ferment enthalten, wie zum Beispiel die meisten Linariaarten, eine mehr oder weniger bemerkbare, fettspaltende Wirkung hat. Die Spaltung in allen übrigen Fällen muß man höchst wahrscheinlich den Schimmelpilzen und Bakterien zuschreiben, deren Einmischung zu verhindern ziemlich große Schwierigkeiten bereitet. Schon die Tatsache, daß Samen ein und derselben Pflanze, die zu verschiedenen Zeiten gesammelt wurden, bald auf Fette eine Reaktion ausüben und bald nicht, zwingt uns zu der Ansicht, daß die Spaltung nicht allein durch die Samen, sondern auch durch andere äußere Einflüsse bewirkt wird. Ebenso ist es unerklärlich, weshalb die am allerschwächsten wirkenden Linariaarten die 40—50fache Menge von Enzym enthalten, welche erforderlich wäre, um den ganzen Fettvorrat zu zerlegen, während bei einer sehr großen Anzahl von Pflanzen das Ferment nur zur Spaltung von $^1/_{10}$ bis höchstens $^2/_5$ des gesamten Fettes ausreicht. S. Fokin hat beobachtet, wie unregelmäßig die Reaktion vor sich geht, falls man einen Gewichtsteil Rizinussamen auf 100 bis 200 Gewichtsteile Fett nimmt: sowohl äußere Einflüsse als auch die Reaktionsprodukte können diesen Prozeß zum Stillstande bringen. Noch kleinere Quantitäten Ferment werden noch leichter in ihrer Wirkung beeinflußt; schließlich müssen die Erscheinungen ebendieselben sein, wie bei den meisten Pflanzen, welche angeblich die Fette spalten sollen, das heißt die Zerlegung wird bei sehr niedriger Spaltung aufhören. Am allereinfachsten ist es deswegen, die Teilnahme von Mikroorganismen anzunehmen. Wie oben erwähnt, wurde Lipase in der Tat in Hefe und Schimmelpilzen nachgewiesen, wenn auch in sehr geringer Menge.

Nach Green findet sich das fettspaltende Ferment in den Samen in Form von Proferment (Zymogen) vor. Connstein, Hoyer und Wartenberg[2]) sind gegen diese Ansicht aufgetreten

[1]) Berichte der südr. Ges. etc. 1905.
[2]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges., April 1904.



und haben durch ihre Versuche mit gekeimten und ungekeimten Rizinussamen überzeugend das Gegenteil bewiesen. Bei Schöll- und Leinkraut (Linaria) verstärkt, wie Fokin[1]) beobachtet hat, die Keimung die lipolytischen Effekte und es ist demnach sicher, daß die physiologischen Vorgänge gewisse Veränderungen im Zustande des Fermentes hervorrufen.

Bis zur Veröffentlichung der Arbeit von Connstein, Hoyer und Wartenberg hatte die Spaltung der Fette durch Enzyme nur einen theoretischen Wert. Jenen Forschern ist es geglückt, diese Frage so weit auszuarbeiten, daß die Industrie dieses Verfahren jetzt zur Anwendung bringt. Sie haben auch konstatiert, daß die Anwesenheit einer verdünnten, freien Säure notwendig ist, um eine energische Spaltung des Fettes zu bewirken. Es sei nichtsdestoweniger erwähnt, daß die Samen von Schöllkraut, wie Fokin gezeigt hat, ohne Zusatz von Säuren ihre fettspaltende Wirkung äußern. Hier sei auf die Möglichkeit verwiesen, daß sich Säure in den Samen bildet und aus diesem Grunde der Zusatz von Säure überflüssig wird. Ferner muß bemerkt werden, daß der von Connstein, Hoyer und Wartenberg bei ihren Versuchen mit Rizinussamen beobachtete „Sprung" in der Spaltung hier nicht zu bemerken ist.

Eine notwendige Bedingung, um gute Fettspaltungsresultate zu erhalten, ist eine gute Emulsion. Eine solche kann bei Anwendung einer sehr geringen Menge Samen erhalten werden, wenn die Temperatur, wie schon erwähnt, in der Nähe des Erstarrungspunktes des zu verarbeitenden Fettes gehalten wird. Die Temperatur von 40—45° C. soll jedoch im allgemeinen nicht überschritten werden. Die Konzentration der anzuwendenden Säure ist, wie Fokin gezeigt hat, zweckmäßig $^1/_{60}$—$^1/_{100}$ normal. Die Reaktion gelingt auch unter Anwendung von Kohlensäure, insbesondere bei erhöhtem Drucke.

Die Entwicklung des Embryos erfolgt, wie bekannt, unter Entstehung von Kohlensäure. Es ist eine noch offene Frage, ob der Verlauf der Spaltung des im Samen angesammelten Fettes nicht von der Quantität der durch die Atmung gebildeten Kohlensäure abhängig ist.

Nicloux hat ein Verfahren der Ausscheidung des sogenannten „Fermentes" durch Zentrifugieren des Öles, in welchem zuvor die Samen zerrieben wurden, patentiert.

Hanriot[2]) sprach die Ansicht aus, daß bei der Spaltung der

---

[1]) Ber. d. südr. Ges. 1905.

[2]) Compt. rend. de l'Acad. des sciences Bd. 132, S. 212.

Fette mittels Steapsin sich dieses vorübergehend mit den Säuren vereinigt, dann wieder frei wird und von neuem derartige Verbindungen bildet, wodurch der Spaltungsprozeß nach und nach fortschreitet. Diese Ansicht wird durch den Umstand bestätigt, daß durch die fortschreitende Bildung der freien Säuren die Reaktion immer mehr gehemmt wird. Glyzerin ist nach Hanriot indifferent auf den Spaltungsprozeß.

Fokin[1]) und später Hoyer haben die Meinung ausgesprochen, daß lösliche Säuren mit der Lipase in Verbindung treten; ein endgültiges Urteil kann jedoch in dieser Beziehung noch nicht gefällt werden, da außer der Lipase auch andere Körper, wie etwa Alkaloide, Eiweißstoffe, Spaltungsprodukte der letzteren usw. sich möglicherweise mit den Säuren verbinden können.

Dem fettspaltenden Fermente die Rolle eines Katalysators zuzuschreiben, liegt vorläufig wenig Grund vor.

Was den Einfluß der Reaktionsprodukte, des Glyzerins und der Fettsäuren, betrifft, so ist aus der Abhandlung Fokins[2]) unzweifelhaft zu ersehen, daß diese beiden Faktoren einen solchen ausüben, und zwar ist der bedeutendere bei Lipase dem Glyzerin zuzuschreiben und nicht den Fettsäuren, wie das Hanriot bei Steapsin beobachtet hat. Bemerkt sei, daß hier nicht von den flüchtigen, in Wasser löslichen Säuren die Rede ist.

Wie früher erwähnt wurde, verläuft die durch Enzyme hervorgerufene Hydrolyse der Ester nicht vollständig, sondern gelangt bis zu einem gewissen Gleichgewichtszustande zwischen den sich bildenden Säuren, dem Alkohol und den unzersetzten Estern. Wenn dem so ist, und das Enzym sich wie ein Katalysator verhält, so muß bei Zusatz des Ferments in das schon vorbereitete Gemisch einer Säure und eines Alkohols eine entgegengesetzte Wirkung (Reversion) eintreten, so daß das fettspaltende Enzym sich in ein fettbildendes verwandelt. Dieser Prozeß gelangt auch zu einem gewissen Gleichgewichtszustande, worauf Mohr[3]), Kastle und Löwenhart[4]) und N. Neilson[5]) hinweisen. Es sei jedoch bemerkt, daß die Angaben des Letztgenannten wenig überzeugend sind.

Die Erscheinung der Reversion ist auch für Enzyme, welche Kohlehydrate hydrolysieren (z. B. Hefemaltase) bekannt, und über-

[1]) Technische Sammlung und Industrieanzeiger, Moskau 1903. Hoyer, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., April 1904.

[2]) Ber. d. südr. Ges. usw. 1905.

[3]) Wochenschrift f. Brauerei Bd. 19, S. 888.

[4]) Am. chem. Journ. Bd. 24, S. 431.

[5]) Am. Journ. physiol. Bd. 10, S. 191—200.

haupt ist die Anzahl solcher Fermente, von denen festgestellt ist, daß sie, je nach Umständen, spaltend oder synthetisch wirken können, in letzter Zeit bedeutend gewachsen. Hill[1]) ist der Ansicht, daß alle enzymatischen Prozesse umkehrbar sind. Die von Fokin erhaltenen Resultate stimmen mit diesen allgemeinen Anschauungen nicht überein. Der Genannte hat, wie oben erwähnt, die vollständige Spaltung der Fette durch Lipase (Pflanzenenzym) erreicht. Die Reversion wurde sogar in Fällen, bei welchen ein Gewichtsteil der Samen auf 100—200 Gewichtsteile Öl angewendet wurde, nicht beobachtet. Zu diesem Zwecke müßte vielleicht zur Verwendung sehr kleiner Gewichtsmengen von Samen herabgegangen werden.

0·3 % Schöllkrautsamen erzeugen eine Spaltung, welche mehr als 90 % der Fettsäuren in freier Form ergibt; folglich tritt hier kein Gleichgewichtszustand ein.

Beim Rizinussamen beobachtet man diesen Gleichgewichtszustand, von dem wir oben gesprochen haben, bereits bei Anwendung von 1—0·5 % Samen auf die Ölmenge berechnet, wobei eine Spaltung von 66—62 % erreicht wird.

Wenn man zu freien Fettsäuren eine bestimmte Menge Glyzerin, Wasser und 1—0·5 % Rizinussamen (bezogen auf das Gewicht der angewendeten, freien Fettsäuren) zusetzt, so müßte man eigentlich eine Reversion erwarten. Fokin hat zur Beantwortung dieser Frage die folgenden Versuchsreihen ausgeführt:

I. Versuchsreihe.

Es wurde eine Emulsion aus

1 Teil Rizinussamen mit 100 Teilen Kottonölfettsäuren und 25 Teilen $\frac{1}{100}$ n-Salzsäure hergestellt und

a) 30 g Emulsion und 2 ccm Glyzerin
b) 30 g „ „ 1 ccm „
c) 33 g „ „ 0·5 ccm „

gemischt. Das Glyzerin wurde nach 24stündigem Stehen der Emulsion zugefügt.

Die sofortige Analyse ergab 98·93 % freier Fettsäuren.

Die Bestimmung der freien Fettsäuren in der Mischung ergab

nach 6 Tagen bei a) 99·1 %, bei c) 99·0 %,
„ 17 „ „ a) 98·6 %, bei b) 97·7 % und „ c) 98·8 %.

[1]) Journ. chem. Soc. Bd. 73, S. 634.

II. Versuchsreihe.

Es wurde eine Emulsion aus

1 Teil Rizinussamen, 200 Teilen Kottonölfettsäuren und 12·5 Teilen $\frac{1}{100}$ n-HCl hergestellt und

a) 30 g Emulsion und 2 ccm Glyzerin
b) 30 g „ „ 1 ccm „
c) 32 g „ „ 0·5 ccm „

gemischt. Das Glyzerin wurde nach 24 stündigem Stehen der Emulsion zugefügt.

Die sofortige Analyse ergab 99·15% freier Fettsäuren.

Die Bestimmung der freien Fettsäuren in der Mischung ergab
nach 6 Tagen bei a) 100%, bei c) 100%,
„ 17 „ „ a) 98·16%, bei b) 98·0%, „ c) 98·8%.

Wenn auch eine Verringerung des Prozentgehaltes an freier Fettsäure zu bemerken ist, so ist diese doch sehr unbedeutend und es liegt daher, ähnlich wie nach den Versuchen von Neilson kein wichtiger Grund zur Annahme vor, daß eine Reversion stattfindet.[1]) Trotz der großen Anzahl der Fettspaltungsversuche mit Hilfe von Samen hat noch niemand einen Reversionsvorgang bemerkt. Wenn auch manchmal eine Verringerung des Prozentgehaltes an freien Säuren eintritt, so ist diese erwiesenermaßen dadurch verursacht, daß ein Teil dieser Säuren mit Substanzen basischer Natur, welche durch die Zersetzung der stickstoffhaltigen Körper (z. B. Eiweißstoffe) der Samen gebildet werden, in Verbindung tritt. Die Rolle des Enzyms als Katalysator zu verfolgen, ist schwierig, weil alle an der Reaktion beteiligten Stoffe in einem gewissen Überschusse als Gifte wirken und die Beobachtung sehr komplizieren.

Neutrale Ester zweibasischer Säuren werden fast in allen Fällen durch Steapsin hydrolysiert, während die Salze der sauren Ester jener Säuren diesem gegenüber indifferent bleiben. Man muß aber annehmen, daß diese Erscheinungen nicht auf einer toxischen Wirkung dieser Salze beruhen können, da ja nach 24 stündigem Kontakte mit dem sauren Ester das Enzym noch die Fähigkeit zeigt, Buttersäureäthylester zu hydrolysieren. Die Ursache liegt höchstwahrscheinlich darin, daß die sauren Ester in der wässerigen Lösung ionisiert sind, die neutralen dagegen

---

[1]) Neilson arbeitete mit Buttersäureäthylester unter Benutzung von Platinmohr.

nicht. Wenn man aber annimmt, daß der Hydrolyse einer Substanz mittels eines Enzyms stets die Vereinigung des Hydrolyten mit dem Enzym vorangeht, so kann man die erhaltenen Resultate dadurch erklären, daß sich Steapsin nur mit Molekülen, nicht aber mit Ionen vereinigen kann.

Der von Kastle[1]) geäußerten Ansicht, daß ionisierbare Substanzen durch Fermente überhaupt nicht gespalten werden, wird von M. Slimmer[2]) widersprochen, nachdem Glukovanillinsäure, Glukosyringasäure und Glukotropäolin durch Fermente gespalten werden und auch die besonders starke Ruberythrinsäure sich durch Erythrosyn glatt in Alizarin und Glukose zerlegen läßt.

Die Reaktion der Spaltung der Fette mit Lipase geht mit sehr geringer Wärmetönung vor sich.[3])

Zum Schlusse sei noch erwähnt, daß nach einer Angabe von Sigmund[4]) das Steapsin auch Amygdalin und Salizin spaltet.

Die Meinung Brauns und Behrendts[5]), daß man die Fette mit Hilfe von Abrin, Amygdalin und Myrosin zu spalten imstande sei, bedarf noch der Bestätigung. Fokin kam beispielsweise auf Grund seiner Versuche bezüglich der Spaltwirkung der Samen von Abrus precatorius zu einer entgegengesetzten Schlußfolgerung.[6])

Ähnlich wie Fette dürften auch Wachse unter bestimmten Umständen durch Enzyme gespalten werden. Die von Ulzer einigemale gemachte Beobachtung, daß das aus längere Zeit gelagerten Rückständen von der Bienenwachsgewinnung durch Extraktion hergestellte Bienenwachs eine höhere Säurezahl besitzt als normales Bienenwachs, glaubt der Genannte beispielsweise auf enzymatische Spaltung zurückführen zu sollen.

---

[1]) J. H. Kastle, Amer. Chem. Journ. Bd. 207, S. 481.

[2]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 35, S. 4160.

[3]) R. O. Herzog, Ztschr. f. phys. Chem. Bd. 37, S. 383. Fokin, Chem. Revue 1904.

[4]) Green-Windisch, Die Enzyme, Berlin 1901, S. 234.

[5]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. Bd. 36, S. 1142.

[6]) S. Fokin, Ber. d. südr. Ges. usw. 1905.

Zusammensetzung, physikalische und chemische Konstanten der einzelnen Fette und Wachsarten.

A. Flüssige Fette.

1. Pflanzenöle.

Name und Abstammung des Fettes	Zusammensetzung	Beobachteter Gehalt an freien Fettsäuren auf Ölsäure berechnet %	Gehalt an unverseifbaren Bestandteilen %	Spezif. Gewicht bei 15 °C.	Erstarrungspunkt °C.	Refraktometeranzeige in Zeiß' Butterrefrakt. bei 25 °C.	Verseifungszahl	Jodzahl	Acetylzahl der Fettsäuren	Temperaturerhöhung bei der Maumenéschen Probe °C.	Gehalt der Samen an fettem Öl %
1. Perillaöl (Perilla ocymoides)	—	0·48	—	—	—	—	189·6	206·1	—	—	—
2. Leinöl (Linum usitatissimum)	Glyzeride der Linol-, Linolen-, Isolinolen-, Öl-, Stearin-, Palmitin- u. Myristinsäure	0·4—4·2	0·4—1·9	0·931—0·936	— 16 bis — 27	81·4 — 87·5	187·6 — 195·2	171—199	8·5	103—124	32—36
3. Lallemantiaöl (Lallemantia iberia)	—	—	—	—	— 35	—	185	162·1	—	—	30
4. Akaziensamenöl aus den Samen der falschen Akazie (Robinia pseudacacia)	Glyzeride der Linol-, Linolen-, Eruka-, Öl- und Stearinsäure	1·21	0·20	—	—	—	192·4	161·0	9·4	—	13·3
5. Chinesisches Talgsamenöl (Sapium sebiferum = Stillingia sebifera)	—	3·1	0·44	0·9432—0·9458	—	—	204—210	146—160·7	—	—	20
6. Holzöl, chinesisches, japanisches (Aleurites cordata, Elaeococca vernicia)	Glyzeride der Öl- und Eläomargarinsäure	1·18—5·3	0·44—0·69	0·936—0·943	unter — 17	—	190·7—194	149·7—162	—	—	30

7. Nachtviolenöl (Hesperis matronalis)	—	—	—	0·928—0·934	— 22 bis — 23	—	191·8	154·9—155·3	—	125	30
8. Hanföl (Cannabis sativa)	Glyzeride der Linol-, Linolen-, Isolinolen-, Stearin- u. Palmitinsäure	—	1·08	0·925—0·931	— 27	—	192—194·9	143—166	7·5	95—99	32
9. Zirbelnußöl (Pinus cembra)	Glyzeride der Linol-, Linolen-, Öl- u. Palmitinsäure	0·5—1·6	1·3	0·930	—	—	191·8	149·5—159·2	81·9 (?)	98	—
10. Kandelnußöl (Aleurites moluccana)	—	0·5—4	0·76	0·920—0·926	— 15	76	184—194·8	114·2—163·7 (?)	9·8	—	61
11. Nußöl (Juglans regia)	Glyzeride der Linol-, Linolen-, Isolinolen-, Öl-, Myristin- u. Laurinsäure	5	—	0·925—0·927	— 27·5	75·9	186—197·3	142—151·7	7·6	96—101	63
12. Leindotteröl (Camelina sativa)	Glyzeride der Öl-, Linol-, Eruka- u. Palmitinsäure	0·4	—	0·924—0·932	— 17 bis — 19	—	188	135·3—153	—	82—117	32
13. Traubenkernöl (Vitis vinifera)	Glyzeride der Linol-, Stearin-, Palmitin-, Öl-, Rizinol- und Linolensäure (?)	8·1	—	0·9214	— 10 bis — 17	68·5	190	142·3—142·9	43·7	83	10
14. Schwarznußöl (Juglans nigra)	—	4·3—4·5	—	0·9215	unter — 12	—	190·1—191·5	141·4—142·7	—	—	—
15. Echinopsöl (Echinops Ritro)	—	4·38—7·31	—	—	—	—	189—190	138—141	—	—	27
16. Parapalmöl (Euterpe oleracea)	Glyzeride der Ölsäure und fester Fettsäuren	42	—	—	—	—	162·4	136	—	—	—
17. Saffloröl (Carthamus tinctorius)	Glyzeride der Öl-, Linolen-, Isolinolen-(?), Stearin- u. Palmitinsäure	0·2—5·2	0·71	0·9266	— 18	—	186·6—195·4	129·8—149·9	—	52·9	50

Name und Abstammung des Fettes	Zusammensetzung	Beobachteter Gehalt an freien Fettsäuren auf Ölsäure berechnet %	Gehalt an unverseifbaren Bestandteilen %	Spezif. Gewicht bei 15° C.	Erstarrungspunkt °C.	Refraktometeranzeige in Zeiß' Butterrefrakt. bei 25° C.	Verseifungszahl	Jodzahl	Acetylzahl der Fettsäuren	Temperaturerhöhung bei der Maumenéschen Probe °C.	Gehalt der Samen an fettem Öl %
18. Bilsenkrautsamenöl (Hyoscyamus niger)	Glyzeride der Linol-(?), Linolen-(?), Isolinolen-(?), Öl-, Palmitinsäure	—	—	0·939	—	—	170·8	138	—	—	35
19. Mohnöl (Papaver somniferum)	Glyzeride der Öl-, Linol-, Linolen-, Isolinolen-, Stearin- und Palmitinsäure	0·7—17·7	—	0·924—0·935	— 17 bis — 19	72—74·5	189—197·7	132—157·5	13·1	74—88·5	45
20. Spargelsamenöl (Asparagus officinalis)	Glyzeride der Palmitin-, Stearin-, Öl- u. Linolsäure	—	—	0·928	—	75	194·1	137·1	—	—	15
21. Öl der Samen von Melia Azedarach *L.*[1])	—	1·21	—	0·9253	zirka — 12	—	191·5	135·6	—	—	39·4
22. Öl der Samen von Carthamus oxyacantha	—	1·8	—	—	—	—	189·4	135·5	—	—	—
23. Apfelsamenöl (Pirus malus)	—	28·7	—	0·9016	—	—	202	135	—	—	20
24. Amooraöl (Aphanamixis rohituka Pierre = Amoora rohituka)	—	4·28	—	—	—	—	189·7	134·9	—	—	—
25. Barringtoniaöl[2]) (Barringtonia speciosa *L.*)	Glyzeride der Öl-, Palmitin-, Stearinsäure (?)	43·5	—	—	—	—	172·6	134·1	—	—	—
26. Nigeröl (Guizotia oleifera *DC.* = Guizotia abyssinica)	—	—	—	—	— 9	—	188·9—192·2	126·6—133·8	—	81—82	40

27. Akaziensamenöl[3]) aus den Samen d. gelben Akazie (Caragana arborescens)	Glyzeride der Öl-, Eruka-, Linol-, Palmitin- u. Stearinsäure	1·45	0·14	—	—	—	190·6	128·9	14·9	—	12
28. Sonnenblumenöl (Helianthus annuus)	Glyzeride der Öl-, Linol-, Palmitin- u. Arachin(?)säure	0—3·1	0·31—0·72	0·924—0·931	—16 bis —18·5	72·2	188—194	120—133·3	—	67·5—75	21
29. Celosiaöl (Celosia cristata)	—	—	—	—	—10	—	190·5	126·3	—	—	—
30. Coccognidiiöl[4]) (Daphne cnidium)	—	—	—	0·9237	—	—	196·5	126	—	—	—
31. Kleesamenöl[5]) aus den Samen des roten Klees (Trifolium pratense perenne)	Glyzeride der Öl-, Linol-, Stearin- u. Palmitinsäure	0·81	0·2	—	—	—	189·9	124·3	7·7	—	11
32. Kapoköl (Eriodendron anfractuosum *Dec.*, Bombax pentandrum)	—	—	—	—	—	—	181—205 (?)	116—129·2	—	95	25
33. Kürbiskernöl (Cucurbita pepo)	—	0·63—9·4	—	0·920—0·925	—15 bis —16	70·0—72·5	188·1—195·2	113·4—130·7	—	—	37
34. Sojabohnenöl (Soja hispida)	—	2·28	0·22	0·9242—0·9270	—8 bis —15	—	192·5—192·9	121·3—122·2	—	59—61	—
35. Mexikanisches Mohnöl (Argemone mexicana)	—	3	—	—	—	—	188—190·3	119·91—122·53	—	—	—
36. Birnensamenöl (Pirus communis)	—	19·5	—	0·9177	—	—	113 (?)	121	—	—	15
37. Kleesamenöl[6]) aus den Samen des weißen Klees (Trifolium repens)	Glyzeride der Öl-, Linol-, Stearin- u. Palmitinsäure	0·95	0·16	—	—	—	189·5	119·7	8·6	—	12

[1]) Fendler, G., Apothekerzeitung 1904, Nr. 55. Wahrscheinlich ist Melia Azadirachta *L.* = Azadirachta indica gemeint, deren Samen das Nim- oder Margosaöl liefern (Engler-Prante, Pflanzenfamilien III, 4, S. 288). — [2]) Van den Driessen-Marreuw, Pharm. Weekblad 40. 729. — [3]) V. Jones, Mitt. d. K. K. Technol. Gewerbemuseums in Wien, 1903. — [4]) W. Peters, Arch. d. Pharm. Bd. 240, Heft 1. — [5]) und [6]) V. Jones, Mitt. d. K. K. Technol. Gewerbemuseums in Wien, 1903.

Name und Abstammung des Fettes	Zusammensetzung	Beobachteter Gehalt an freien Fettsäuren auf Ölsäure berechnet %	Gehalt an unverseifbaren Bestandteilen %	Spezif. Gewicht bei 15° C.	Erstarrungspunkt °C.	Refraktometeranzeige in Zeiß' Butterrefrakt. bei 25° C.	Verseifungszahl	Jodzahl	Acetylzahl der Fettsäuren	Temperaturerhöhung bei der Maumenéschen Probe °C.	Gehalt der Samen an fettem Öl %
38. Tannensamenöl (Abies pectinata)	—	—	—	0·9215—0·9315	—18 bis —27	—	191	119—120	—	—	32
39. Stechapfelsamenöl (Datura stramonium)	Glyzeride der Palmitin-, Stearinsäure u. a.	—	—	0·9175	unter —15	—	186	113	—	—	17
40. Indisches Lorbeeröl (Laurus indica)	—	33	—	0·9260	unter —15	—	170	118·6	—	—	—
41. Madiaöl (Madia sativa)	—	—	—	0·9285—0·9286	—10 bis —25	—	192·8	117·5—119·5	—	96—101	28
42. Maisöl (Zea mays)	Glyzeride der Öl-, Linol-, Linolen-, Isolinolen-, Ameisen- (?), Essig- (?), Kapron-(?), Kapryl-(?), Kaprin-(?) säure	0·75—10·47	1·35—1·55	0·9215—0·9262	—10 bis —15	71·5	188·1—203	111·2—122·7	—	81·6—86	8
43. Schwarzkümmelöl (Nigella sativa)	—	24·46	—	—	—	—	196·4	116·2	—	—	—
44. Quittensamenöl (Cydonia vulgaris)	Glyzeride der Myristinsäure, einer zweiten gesättigten Säure, einer ungesätt. Säure $C_{18}H_{31}O_3$ u. a.	—	—	0·922	—	—	181·8	113	—	—	15
45. Kirschkernöl (Prunus cerasus)	—	—	—	0·9189—0·9238	—19 bis —20	—	193·4—195	110—114·3	—	45	35
46. Wassermelonenöl[1]) (Cucumis citrullus)	—	1·2	—	0·925	—20	—	189·7—198	111·5—118	4·7	50·4	21

47. Amerik. Lindenholzöl (Tilia americana)	—	—	—	0·938	— 10	—	178·1	111	—	—	—
48. Zitronenkernöl[2]) (Citrus medica)	Glyzeride der Öl-, Linol-, Palmitin-, Stearin-, Linolen- u. Isolinolensäure	—	—	—	—	—	188·4	109·2	13·7	—	—
49. Kirschlorbeeröl (Prunus laurocerasus)	—	—	—	0·923	— 19 bis — 20	—	194	108·9	—	44·5	—
50. Weizenöl (Triticum vulgare)	—	5·65	—	0·9245	—	92	166·5(?)— 182·8	101·5— 115·2	—	—	10
51. Luffaöl (Luffa aegyptica)	—	7·25	—	—	—	—	187·8	108·5	—	—	—
52. Bucheckernöl Buchenkernöl (Fagus silvatica)	—	—	—	0·920— 0·9225	— 17 bis — 17·5	—	191— 196·25	104·4— 111·2	—	63—65	40
53. Tomatensamenöl[3]) (Lycopersicum esculentum)	Glyzeride der Öl-, Linol-, Myristin- u. Stearinsäure	—	—	—	—	—	—	106·9	—	—	—
54. Baumwollsamenöl (Kottonöl) (Gossypium herbaceum)	Glyzeride der Palmitin-, Öl-, Linol-, Linolensäure und ein. Oxyfettsäure	0·15—0·5	1·64	0·922— 0·928	0 bis — 1	67·6— 69·4	191—198	102—111	16·6	67—84	20
55. Sesamöl (Sesamum orientale u. S. indicum)	Glyzeride d. Stearin-, Palmitin-, Öl- u. Linolsäure	0·47— 33·13	0·95— 1·32	0·921— 0·924	— 4 bis — 6	66·2— 69	187—193	103—110	11·5	63—68	50
56. Gartenkressenöl (Lepidium sativum)	—	0·51— 2·66	—	0·920— 0·924	— 15	—	178— 186·4	101·7— 139	—	92—95	23
57. Sareptasenföl (Sinapis Besseriana Andr. = S. juncea var. rossica)	—	1·86— 3·56	—	—	—	—	172·1— 180·1	101·8— 108·3	—	—	—
58. Hederichöl (Raphanus raphanistrum)	—	—	—	0·9175	unter — 8	—	174·0	105	—	—	35

[1]) W. Peters und G. Frerichs, Arch. d. Pharm. Bd. 240, S. 659. — [2]) P. Woinarowskaja und S. Naumova, Journ. russ. phys.-chem. Ges. Bd. 34, S. 695. — [3]) L. Battaglia, Ann. Soc. chim. Milan durch Les corps gras ind. 1901, S. 135.

Name und Abstammung des Fettes	Zusammensetzung	Beobachteter Gehalt an freien Fettsäuren auf Ölsäure berechnet %	Gehalt an unverseifbaren Bestandteilen %	Spezif. Gewicht bei 15° C.	Erstarrungspunkt °C.	Refraktometeranzeige in Zeiß' Butterrefrakt. bei 25° C.	Verseifungszahl	Jodzahl	Acetylzahl der Fettsäuren	Temperaturerhöhung bei der Maumené-schen Probe °C.	Gehalt der Samen an fettem Öl %
59. Kurkasöl (Jatropha curcas *L.*)	Glyzeride der Palmitin-, Stearin-, Öl-, Linol-, Myristin-(?) Isocetin-(?) säure u. einer kleinen Menge einer flücht. Fettsäure	0·57—4·96	0·58	0·911—0·924	0 bis 8	—	193·2—210	98·33—110·4	—	—	55
60. Apfelsinensamenöl (Citrus aurantium)	—	19·15	—	0·923	—	—	229 (?)	104	—	—	20—28
61. Krotonöl[1]) (Croton Tiglium *L.*)	Glyzeride d. Stearin-, Palmitin-, Myristin-, Laurin-, Valerian-, Isobutylameisen-(?), Butter-, Essig-, Ameisen-, Öl-, Tiglin-, Krotonölsäure	—	0·55	0·942—0·955	—16	—	210·3—215	101·7—104·7	8·5	—	55
62. Chaulmugrasamenöl (Gynocardia odorata)	Glyzeride d. Phytostearinsäure, mehrerer homologer Säuren von der Formel $C_n H_{2n-4} O_2$ und einer Säure $C_{18} H_{32} O_2$ (Chaulmugrasäure)	11·95	—	0·951 bei 25° C.	—	—	213	103·2	—	—	30·9
63. Aprikosenkernöl (Prunus armeniaca)	—	0·32—3·05	—	0·915—0·921	—14 bis —20	65·5—67	188—196	97—108	—	42—46	40

64. Rüböl (Brassica Rapa *L.* = B. campestris)	Glyzeride der Rapin-, Öl-, Stearin-, Eruka- und Arachinsäure	0·36—6·64	0·6—1	0·9112—0·9175	0 bis —10	68	169·4—179	99—105	6·3	53—64	35
65. Strophantusöl (Strophantus hispidus)	Glyzeride der Öl-, Stearin- und Arachinsäure	12·1	—	0·9249	—6	—	194·6	101·6	—	—	22
66. Melonenkernöl (Cucumis melo)	—	2·4	—	—	5	—	193·3	101·5	—	—	35
67. Schwarzsenföl (Sinapis nigra)	Glyzeride der Behen-, Erukasäure und einiger flüssiger Fettsäuren	0·68—1·85	—	0·916—0·920	—17·5	—	174—182	96—106·57	—	42—44	30
68. Pfirsichkernöl (Amygdalus persica)	—	2·73—3·27	—	0·918—0·9215	unter —20	66·1—67·2	188—192·5	93—109	6·4	42—43	32
69. Hartriegelöl (Cornus sanguinea)	—	—	—	0·921	—15	—	192·05	100·8	—	52	—
70. Eichelöl, Eicheckernöl (Quercus agrifolia)	—	—	—	0·9162	—10	—	199·3	100·7	—	60	—
71. Paranußöl (Bertholletia excelsa)	—	—	—	0·917—0·9185	1—4	—	193·4	95—106·2	—	50—52	—
72. Pflaumenkernöl (Prunus domestica u. damascena)	—	0·28	—	0·914—0·9195	—5 bis —8·7	—	191·5	100·3	—	44—45	26
73. Öl der Samen v. Joannesia princeps Velos (Euphorbiaceae)	—	—	—	—	—	—	188·92—190·03	98·3	—	—	—
74. Rapsöl (Sinapis Napus)	—	1·88	—	—	—	—	167·7	97·7	—	—	—
75. Comuöl, Comupalmöl (Oenocarpus Batava *Mart.* und Oen. bacaba *Mart.*	—	4·3	—	—	—	—	169·1 (?)	96·5	—	—	—

[1]) Dieses Öl besitzt die verhältnismäßig hohe Reichert-Meißlsche Zahl 13·3—13·6 und dreht die Polarisationsebene stark nach rechts.

Name und Abstammung des Fettes	Zusammensetzung	Beobachteter Gehalt an freien Fettsäuren auf Ölsäure berechnet %	Gehalt an unverseifbaren Bestandteilen %	Spezif. Gewicht bei 15° C.	Erstarrungspunkt °C.	Refraktometeranzeige in Zeiß' Butterrefrakt. bei 25° C.	Verseifungszahl	Jodzahl	Acetylzahl der Fettsäuren	Temperaturerhöhung bei der Maumenéschen Probe °C.	Gehalt der Samen an fettem Öl %
76. Mandelöl (Prunus amygdalus dulcis et amara)	Hauptsächlich ein Glyzerid der Ölsäure	0·75	—	0·915—0·920	—10 bis —21	64—65·5	188—195·4	93—101·9	5·8	52—54	50
77. Reisöl (Oryza sativa)	—	83·1 (?)	—	0·8907	—	—	193·2	91·65—96·4	—	—	15
78. Jamboöl (von einer Brassica-Art)	—	—	—	0·915—0·9158	—10 bis —12	—	172·3	95·2—95·6	—	51—53	—
79. Kalifornisch. Muskatöl (Tumium californicum)	—	—	—	0·9072	—	—	191·3	94·7	—	77	—
80. Weißsenföl (Sinapis alba)	—	1·36	—	0·9125—0·916	—8 bis —16	—	170·3—171·4	92·1—96·8	—	44—45	25
81. Rettigöl (Raphanus sativus)	—	3·64	—	0·9175	—10 bis —17	—	173·8—178	92·9—95·9	—	51	—
82. Erdnußöl, Arachisöl (Arachis hypogaea)	Glyzeride der Öl-, Linol-, Hypogaea- (?), Lignocerin-, Arachin-, Palmitin-, Stearinsäure	0·62—10·61	0·6—1·0	0·916—0·922	—3 bis —7	65·8—67·5	185·6—197	87—101	3·4	67	40
83. Öl der Samen v. Bignonia flava *Villos* (Stenolobium stans, Bignoniaceae)	—	—	—	—	—	—	185·27—186·09	93·9	—	—	—
84. Gerstenöl (Hordeum vulgare)	—	12·5	—	0·9474	—	—	280 (?)	90	—	—	—
85. Öl der Samen v. Caesalpinia bonducella *Roseb.* (Caesalpineae)	—	—	—	—	—	—	156·52—158·3	89·9	—	—	—

86. Koriandersamenöl (Coriandrum sativum)	—	7·7	—	0·9019	—	—	63 (?)	88·3	—	—	5
87. Teesamenöl (Thea Sassanqua Vois.)	—	8	—	0·917—0·927	— 5 bis — 12	—	188·3—195·5	88—89	—	—	40
88. Pistazienöl (Pistacia vera)	—	—	—	0·9185	— 8 bis — 10	—	191—191·6	86·8—87·8	—	44·5—45	—
89. Telfairiaöl (Telfairia pedata *Hook*)	Glyzeride d. Stearin-, Palmitin- u. Telfairiasäure	0·17	—	0·918	7	63—64	174·8	86·2	—	—	60
90. Haselnußöl (Corylus avellana *L.*)	Glyzeride der Öl- und Arachinsäure	1·6	0·5	0·9146—0·9243	— 17 bis — 20	—	191·4—197·1	83·2—88·5	—	35—38	55
91. Paprikaöl (Capsicum annuum)	—	3·3—26	—	0·9291	— 9	—	184·6—189·7	84·5—116·5	64—66·2	86	15—20
92. Olivenöl (Olea europaea)	Hauptsächlich Glyzeride der Ölsäure, fern. mehrsäurige Glyzeride der Palmitin-, Stearin- (?), Arachin- und Linolsäure	0·1—36	1·04—1·42	0·915—0·918	Trübt sich bei + 20 und setzt bei — 6 1/3 Stearin ab	62—63·4	188—196	79—91·5 meist 83	4·7	37—43	50
93. Olivenkernöl (Olea europaea)	Vornehmlich ein Glyzerid der Ölsäure	1—45·3	—	0·9184—0·9202	10	—	182·3—183·8	81·8—87·8	22·5	—	15
94. Kaffeebohnenöl (Coffea arabica *L.*)	Glyzeride der Öl-, Palmitin- u. Stearinsäure	2·25—7	—	0·9510—0·9520	3—6	76·5—79·25	165·1—177·3	79—89·8	—	53—55	10—13
95. Birkensamenöl (Betula alba)	—	—	—	—	—	—	211	83·6	—	—	—
96. Rizinusöl (Ricinus communis)	Glyzeride der Rizinol-, Rizinisol-, Stearin- (?), Oxystearin(?)säure	0·68—14·61	0·3—0·37	0·961—0·968	— 10 bis — 18	—	176—186	82—85	153·4—156	46—47	50

Name und Abstammung des Fettes	Zusammensetzung	Beobachteter Gehalt an freien Fettsäuren auf Ölsäure berechnet %	Gehalt an unverseifbaren Bestandteilen %	Spezif. Gewicht bei 15 °C.	Erstarrungspunkt °C.	Refraktometeranzeige in Zeiß' Butterrefrakt. bei 25 °C.	Verseifungszahl	Jodzahl	Acetylzahl der Fettsäuren	Temperaturerhöhung bei der Maumenéschen Probe °C.	Gehalt der Samen an fettem Öl %
97. Öl der entschälten Samen von Lecythis urnigera *Mart.* (Myrtaceae)	—	—	—	—	—	—	198·55	83·15	—	—	—
98. Behenöl (Moringa oleifera *Lam.*)	Glyzeride der Öl-, Palmitin-, Stearin- und Behensäure	—	—	0·9120	0 bis 7	—	—	80·8—84·1 (aus der Bromzahl berechnet)	—	—	35
99. Bohnenöl (Vicia faba)	—	57·5 (?)	—	—	—	—	188	82	—	—	—
100. Roggenöl (Secale cereale)	—	20·3	—	0·9334	—	—	196	81·88	—	—	—
101. Ungnadiaöl (Ungnadia speciosa)	—	—	—	0·9120	— 12	—	191—192	81·5—82	—	—	50
102. Holunderbeeröl (Sambucus racemosa arborescens)	Glyzeride der Palmitin-, Öl-, Linolen-, Kaprin-, Kapron-, Kaprylsäure	1·6—6·65	0·66	0·9072—0·9171	— 3 bis — 8	—	196·8—209·3	81·4—90	—	—	—
103. Öl der Samen von Basiloxylon brasiliensis *K. Schuhmann* (Sterculiaceae)	—	8·3	—	—	—	—	196—198·5	76·4	—	—	—
104. Öl der Samen von Carpatroche brasiliensis *Endl.*	—	9·3	—	—	—	—	235—238 (?)	74·9	—	—	—
105. Kapuzinerkressenöl (Tropaeolum majus)	Vornehmlich ein Glyzerid der Erukasäure	—	1	—	—	—	—	73—74·5	—	—	50

106. Paradiesnußöl (Lecythis zabucajo *Aubl.*)	—	3·19	—	0·895	4	—	173·6	71·6	44·1	—	50
107. Mutterkornöl (Secale cornutum)	—	2·5	—	0·9254	—	—	178·4	71·08	75 (?)	—	—
108. Öl der Samen von Camellia drupifera	—	—	—	—	—	—	—	68·0	—	—	28—35
109. Öl der Fruchtschale von Michelia champaca *L.* (Magnoliaceae)	—	—	—	—	—	—	196—199·36	66·0	—	—	—
110. Öl der Samen v. Aegiphila obducta *Velos* (Verbenaceae)	—	36·1	—	—	—	—	198·8—202	64·1	—	—	—
111. Öl der Knollen von Cyperus esculentus (Cyperaceae)	—	20·1	—	—	—	—	224—225·5	62·3	—	—	—
112. Öl der Samen von Chorisia Peckoltiana *Mart.* (Bombaceae)	—	6·5	—	—	—	—	214—218·4	61·4	—	—	—
113. Öl der Samen von Paullinia trigona *Vell.* (Sapindaceae)	—	8·27	—	—	—	—	—	57·6	—	—	—
114. Öl d. Samen v. Pachira (Bombax) sp. (Bombaceae)	—	3·9	—	—	—	—	131·32—134·68	54·0	—	—	—
115. Öl d. Samen v. Pithecoctenium echinatum *K. Schumann.* (Bignoniaceae)	—	25·7	—	—	—	—	181·6—184·8	50·7	—	—	—
116. Öl d. Samen v. Carica papaya *L.* (Caricaceae)	—	41·87	—	—	—	—	184·64—187·52	50·7	—	—	—
117. Öl d. Samen v. Cocos acrocomioides *Dr.* (Palmae)	—	—	—	—	—	—	290·85—294·7	4·9	—	—	—
118. Kiefernsamenöl (Pinus sylvestris)	—	—	—	0·9312	— 27	—	—	—	—	—	30
119. Isanoöl	Glyzeride der Öl-, Linol-u. Isansäure	—	—	—	unter — 15	—	—	—	—	117	—

Name und Abstammung des Fettes	Zusammensetzung	Beobachteter Gehalt an freien Fettsäuren auf Ölsäure berechnet %	Gehalt an unverseifbaren Bestandteilen %	Spezif. Gewicht bei 15° C.	Erstarrungspunkt °C.	Refraktometeranzeige in Zeiß' Butterrefrakt. bei 25° C.	Verseifungszahl	Jodzahl	Acetylzahl der Fettsäuren	Temperaturerhöhung bei der Maumenéschen Probe °C.	Gehalt der Samen an fettem Öl %
120. Tabaksamenöl (Nicotiana tabacum)	—	—	—	0·9232	—25	—	—	—	—	—	38
121. Resedasamenöl (Reseda luteola)	—	—	—	0·9058	—	—	—	—	—	—	30
122. Mohambaöl ?	Glyzeride der Ölsäure (?) u. einer wahrscheinlich d. Ölsäurereihe angehörenden, festen Fettsäure	—	—	—	unter —15	—	—	—	—	55	12
123. Filixöl, Wurmfarnöl[1]) (Aspidium filix mas *Roth.* und andere Arten)	Glyzeride der Öl-, Phytostearin-[Linol- und Isolinolensäure (?)], Palmitinsäure, Cerotinsäure	—	—	—	—	—	—	85·4	—	—	(Rhizom) 5—6

2. Tieröle.

a) Eigentliche Tieröle.

Name und Abstammung des Fettes	Zusammensetzung	Beobachteter Gehalt an freien Fettsäuren auf Proz. Ölsäure berechnet %	Gehalt an unverseifbaren Bestandteilen %	Spezif. Gewicht bei 15° C.	Erstarrungspunkt °C.	Refraktometeranzeige in Zeiß' Butterrefrakt. bei 25° C.	Verseifungszahl	Reichert Meißlsche Zahl	Jodzahl	Acetylzahl der Fettsäuren	Temperaturerhöhung bei der Maumenéschen Probe °C.
1. Pferdefußöl (Equus caballus)	—	—	—	0·913 —0·927	—	—	196	90·3	—	38	—
2. Hammelklauenöl (Ovis aries)	Hauptbestandteil ist das Glyzerid der Ölsäure	—	—	0·9175	—1·5	—	195	75	—	49·5	—

3. Eieröl (Gallus domesticus)	Glyzeride der Öl-, Palmitin- u. Stearinsäure u. einer Oxyfettsäure	0·6	1·6	0·9144	—	68·5	184·4—191·2	68·5—73·2	11·9	—	—
4. Ochsenklauenöl (Bos taurus)	Hauptbestandteil ist das Glyzerid der Ölsäure	3·5	—	0·914—0·916	0—1·5	60	189—199	—	65·2—77·6	—	47—48·5
b) Trane. (Fette Trane.)											
1. Sardinentran (Clupea sardinus *Linn.*)	Glyzeride der Palmitin- und Jekoleïnsäure	2—10·3	0·48—1·01	0·933	—	—	189·5—195·9	—	161—193	—	—
2. Menhadentran (Alosa menhaden *Creo*)	—	1·9	0·61—1·43	0·927—0·933	—4	—	188·4—192	—	147·9—178·8	—	123—128
3. Stichlingstran (Gasterosteus trachurus *F.* u. *G.*, aculeatus *L.*)	—	10·5	1·73	—	—	—	183·2—190·7	—	162	—	—
4. Lachsöl (Salmo Salar *L.*)	—	—	4·4	0·9258	—	—	182·8	0·55	161·42	—	—
5. Dorschlebertran (Gadus morrhua u. callarias)	Glyzeride d. Heptadekyl-(?), Terapin-, Palmitin-, Jekoleïnsäure und wahrsch. noch ein. ungesättig. Säure mit 21 Kohlenstoffatomen [2])	0·31—27·2	0·3—6	0·922—0·927	0 bis —10	75—79	175—193	—	144—168	19·4—50·9(?)	102—113
6. Thunfischtran (Thynnus vulgaris)	—	0·1—18·3	1—1·8	—	—	—	—	—	155·9	22·6—28·6	—

[1]) Katz, Arch. pharm. 1898; Tschirch, Realenzyklopädie der Pharmazie, 2. Aufl., Bd. 5, S. 325. — [2]) Der Lebertran enthält ferner oft in etwas größerer Menge Cholesterin, in geringen Mengen die organischen Basen Trimethylamin, Butylamin, Isoamylamin, Hexylamin, Dehydrolutidin, Morrhuin u. Asellin, die stickstoffhaltige Morrhuinsäure, ein Lipochrom, eine geringe Menge von Eiweißkörpern (mit Spuren von Eisen-, Mangan- und Phosphorverbindungen). Außerdem sind im Lebertrane Spuren von Calcium-, Magnesium-, Natrium-, Chlor-, Brom- und Jodverbindungen nachgewiesen worden.

Name und Abstammung des Fettes	Zusammensetzung	Beobachteter Gehalt an freien Fettsäuren auf Ölsäure berechnet %	Gehalt an unverseifbaren Bestandteilen %	Spezif. Gewicht bei 15° C.	Erstarrungspunkt °C.	Refraktometeranzeige in Zeiß' Butterrefrakt. bei 25° C.	Verseifungszahl	Reichert-Meißlsche Zahl	Jodzahl	Acetylzahl der Fettsäuren	Temperaturerhöhung bei der Maumenéschen Probe °C.
7. Seyfischtran (Gadus merlangus)	Glyzeride fester u. flüssiger Fettsäuren, deren Natur noch nicht festgestellt ist	0·62—10·8	6·52	0·925—0·927	—	—	177—181	—	137—160	—	—
8. Robbentran (Phoca vitulina u. Ph. caspica)	Glyzeride der Öl-, Hypogäa-, Palmitin-, Stearinsäure und einer Oxyfettsäure	1·46—21·5	0·38—0·79	0·9155—0·930	— 2	—	178 (?)—196	—	125—152·4	25·6—33·9	92
9. Haifischlebertran (Carcharias glaucus)	—	4·1	1·68	0·9158	—	—	—	—	138·6	—	90
10. Heringstran (Clupea harengus)	Neben Glyzeriden anderer Fettsäuren diejenig. einer Säure $C_{20}H_{32}O_2$ und $C_{24}H_{40}O_2$	0·9—22·0	1·3—10·7	0·9202—0·9391	—	—	171—194	—	123·5—142	—	—
11. Lenglebertran (Molva vulgaris)	—	5·45	2·23	0·9200	—	—	184·1	—	132·6	—	—
12. Störtran (Acipenser sturio)	—	0·115	1·78	0·9236	—	—	186·3	—	125·3	—	—
13. Weißfischtran (Alburnus lucidus)	—	1·99	—	0·9263	—	76·5	201·6	—	127·4	—	—
14. Torsk- oder Lubtran (Brosmius brosme)	—	0·15	4·92	0·9222	—	—	180·4	—	130·1	—	—
15. Sprottentran (Clupea sprattus)	—	—	1·36	0·9274	—	—	194·5	2·4	122—142·0	8·6	—

16. Japantran (Clupea sardinus?)	Neben ander. Glyzeriden das Glyzerid der Asellinsäure (?)	5·4—17·25	0·52—0·86	0·916	—	—	186—192	—	100·1—164	—	—
17. Walfischtran (Balaena mysticetus *Linn.* Balaena borealis *Less.*)	Glyzeride der Palmitinsäure u. noch nicht näher untersuchter ungesätt. u. flüchtiger Fettsäuren	0·43—30·0	0·65—1·37	0·921—0·931	unter —2	—	188·3—200	2·5	110—140	11·6—17·2	91—92
18. Mondfischtran (Orthagoriscus mola)	—	1·075	24·12	0·901	—	—	147·6 (?)	—	102·7	—	—
19. Zitterrochentran (Torpedo marmorata)	—	0·395	21·97	0·909	—	—	148·2 (?)	—	107·3	—	—
20. Karpfentran (Cyprinus carpio)	—	—	—	0·9107 bei 27·2	—	—	202·3	2·1	84·3	12·9	—
21. Eishailebertran (Scymnus borealis)	—	0·44—3·1	14·4—21·8	0·916—0·9177	—	—	161	—	112—136	—	—
22. Delphintran[1]) (Delphinus globiceps) (Körperfett)	Glyzeride d. Valeriansäure, gesätt. u. ungesätt. Fettsäuren und Palmitinsäurecetylester	—	—	0·918	—5	—	197·3	11·2	99·5	—	—
23. Meerschweintran[2]) (Delphinus phocaena) (Körperfett)	Glyzeride d. Physetöl-, Öl-, Valerian-, Palmitin- u. Stearinsäure	1·85	—	0·926	—	—	216—218·8	22—30	—	—	50
24. Haifischtran Haakjärringstran (Squalus glacialis)	—	1·8	—	—	—	—	148·5	—	—	—	—

[1]) Der Kinnbackentran besitzt eine Verseifungszahl 290, eine Reichertsche Zahl 65·92 und eine Jodzahl 32·8. — [2]) Der Kinnbackentran besitzt eine Verseifungszahl 253·7—272·3, eine Reichertsche Zahl 47·77—65·8 und eine Jodzahl 30·9—49·6.

B. Flüssige Wachse.

Name und Abstammung des Wachses	Zusammensetzung	Beobachteter Gehalt an freien Fettsäuren auf Ölsäure berechnet %	Gehalt an Wachsalkoholen %	Spezif. Gewicht bei 15° C.	Erstarrungspunkt ° C.	Refraktometeranzeige in Zeiß' Butterrefrakt. bei 25° C.	Verseifungszahl	Reichert-Meißlsche Zahl	Jodzahl	Acetylzahl der Fettsäuren	Temperaturerhöhung bei der Maumenéschen Probe ° C.
1. Spermacetiöl (Walratöl) (Physeter macrocephalus)	Physetölsäureester (?) mehrerer noch unbekannter prim. Alkohole	0·11—0·42	35—41·5	0·8800—0·8835	2—5	54	117—147	2·6[1])	81·3—90	—	45—51
2. Döglingöl (Entenwalöl) (Hyperodon rostratum)	Dodekatylester d. Döglingsäure (?), Palmitinsäurecetylester	0·25—1·7	36—42·6	0·8764—0·8800	unter 5	—	121·5—134	2·8[1])	67—85	—	41—47

C. Feste Fette.

1. Pflanzenfette.

Name und Abstammung des Fettes	Zusammensetzung	Beobachteter Gehalt an freien Fettsäuren auf Ölsäure berechnet %	Spezif. Gewicht bei 15° C.	Schmelzpunkt ° C.	Refraktometeranzeige in Zeiß' Butterrefrakt. bei 40° C.	Verseifungszahl	Reichert-Meißlsche Zahl	Jodzahl	Erstarrungspunkt der Fettsäuren ° C.	Fettgehalt der Samen %
1. Gewürzbuschöl (Fieberbuschöl) (Lindera Benzoïn, Benzoïn odoriferum, Laurus benzoïn)	Glyzeride d. Kaprin-, Laurin- u. Ölsäure	—	—	26	—	284·4	1·3	—	—	45·5
2. Kokosöl (Cocos nucifera et butyracea)	Glyzeride der Myristin-, Laurin-, Öl-, Kapryl-, Kaprin-, Kapron-, Palmitin- (?), Stearin (?) säure	2·5—15	bei 100° C 0·863—0·870	21—28	33·5—35·5	250—268·4	7—8·5	8—9·5	18—23	—

3. Fett der Früchte von Acrocomia vinifera et Kameruna	Ähnlich dem Kokosfett enthält wahrscheinlich Myristinsäure	—	bei 25° C 0·9136	25	—	246·2	5·0	25·2	54·5	—
4. Palmkernöl (Elaeis guineensis u. melanococca)	Glyzeride d. Stearin-, Palmitin-, Öl-, Myristin-, Laurin-, Kapryl-, Kaprin-, Kapronsäure	3·1—17·6	0·952—0·955 bei 100° C. 0·867	25—30	86·5	241—250	4·8—6·8	10·3—17·5	21—24·6	43—55
5. Mocayaöl (Acrocomia scelerocarpa)	—	—	—	24—29	—	240·6	7	24·6	20—22	65
6. Ölnußfett der Früchte v. Virola surinamensis *Warb.*	—	4·2—12·15	—	43·8—44·5	—	223·6—224·7	0·66—0·86	7·77—10·55	44·6	—
7. Makassaröl (Schleicheria trijuga *Willd*)	Glyzeride der Öl-, Palmitin- u. Arachinsäure nebst etwas Essig- u. Buttersäureglyzerid. D. Fett enthält kleine Mengen Blausäure	3·12—9·6	0·924	22	—	215—230	9	53—69·1	—	35 auf ungeschälten Samen berechnet
8. Ukuhubafett (Virola bicuhyba und Myristica officinalis)	Glyzeride der Myristin- u. Ölsäure. In kleinen Mengen ein ätherisches Öl, ein harzartiger und ein wachsartiger Körper	8·8	0·912	39—43	—	219—220	—	9·5	—	—
9. Japanwachs (Rhus succedanea, R. acuminata, R. vernicifera, R. sylvestris)	Glyzeride der Palmitinsäure, Japansäure und einer flüchtigen Fettsäure nebst freier Palmitinsäure	3·87—10·2	0·963—0·978	50·4—54·5	—	212—222	—	4·2—12	53—57	20
10. Mafuratalg (Trichilia emetica *Vahl.*)	Glyzeride der Öl- u. Palmitinsäure	—	—	35—42	—	200—221	—	44·9—46·1	44—48	65

[1]) Diese Zahlen sind durch Verdopplung der Reichertschen Zahlen erhalten worden.

Name und Abstammung des Fettes	Zusammensetzung	Beobachteter Gehalt an freien Fettsäuren auf Ölsäure berechnet %	Spezif. Gewicht bei 15° C.	Schmelzpunkt °C.	Refraktometeranzeige in Zeiß' Butterrefrakt. bei 40° C.	Verseifungszahl	Reichert-Meißlsche Zahl	Jodzahl	Erstarrungspunkt der Fettsäuren °C.	Fettgehalt der Samen %
11. Myrikawachs (Myrica cerifera, carolinensis, caracassana, cordifolia, laciniata)	Glyzeride der Palmitin- und Ölsäure	1·5—15·4	0·995—1·0135	40·5—48	—	205·7—217	0·5	2—10	46	—
12. Njatutalg (Palaquium oblongifolium)	Glyzeride d. Stearin-, Palmitin- u. Ölsäure	—	—	40	—	201·5	—	34·3	—	—
13. Chinesischer Talg (Stillingia sebifera, Croton sebiferum)	Oleodipalmitin und Oleodistearin	1·1—7·1	0·9182—0·9217	36·4—47	—	196—204	—	28—53	34—54	30 der Schalen
14. Palmöl (Elaeis guineensis u. melanococca)	Glyzeride der Palmitin- u. Ölsäure u. geringer Mengen der Stearin-, Heptadekyl- und Linolsäure	10—60	0·945—0·947 bei 100° C 0·860	30—43	—	197—205	0·7—1·8	51—57	39—46	58—67 vom Fruchtfleisch
15. Sawarrifett (Caryocar tomentosum)	Glyzeride der Palmitin- und Ölsäure	2·4	—	29·5—35·5	—	199·5	1·3 [1])	49·5	46—47	60
16. Lorbeerfett (Laurus nobilis)	Glyzeride der Laurin- u. Myristinsäure und wahrscheinl. Ölsäure, enthält in kleinen Mengen Harz, Chlorophyll u. ein äther. Öl	—	0·9332	32—36	—	197·5—199	3·2 [1])	67·8—78·4	—	25
17. Kakaobutter (Theobroma cacao)	Oleodistearin, Oleodipalmitin, Oleostearopalmitin (?), Glyzeride der Arachin- und Linolsäure (?)	0·5—1·2	0·950—0·976	28—34	46—47·8	192—202	0·3	33—41	45—51	40—56
18. Karapafett (Carapa guianensis)	Glyzeride d. Stearin-, Palmitin- u. Ölsäure(?)	11·3	0·912	23—30·7	—	195·6	—	72·1	—	45

19. Akeeöl (Blighia sapida)	Glyzeride d. Ölsäure u. fester Fettsäuren	10	bei 100° C. 0·859	25—35	—	194·6	1·8[1])	49	38—40	—
20. Fett der Samen von Sterculia Chicha St. Hil. (Sterculiaceae)	—	—	—	—	—	193·2—195·1	—	79·0	—	—
21. Illipetalg (Illipe latifolia *Roxb.* Engl.)	Glyzeride der Öl-, Palmitin- u. Stearinsäure	1·2—35·4	0·9175	25—31	51·8—52·4	187·4—199·9	0·4—0·8	53·4—67·9	38	50
22. Java-Mandelöl (Canarium commune)	—	0·84—1·3	—	17—28·5	—	194·3	0	65·1—65·6	41	—
23. Chironjifett (Buchanania latifolia)	—	3·8—10	bei 100° C. bez. auf Wasser v. 100° 0·894	32	48·4	191·8—195·4	0·33	54·7—59·9	—	—
24. Borneotalg (Shorea aptera u. Isoptera borneensis)	Oleodistearin, Oleodipalmitin	—	—	31—42	—	191·2—192·2	—	—	53·5—61	45
25. Phulwarabutter (Illipe butyracea)	—	4·14	bei 100° C. bez. auf Wasser v. 100° 0·897	39	48·2	190·8	0·44	42·1	—	50
26. Malabartalg (Vateria indica *L.*)	—	1·3—19	0·915	36·5—42	47·5	188·7—191·9	0·22—0·44	37·8—39·6	54·8	—
27. Mowrahbutter (Illipe Malabrorum)	Glyzeride der Öl- u. Palmitinsäure	28	0·9175	25·3—42	—	188·4—192·3	—	50·1	38—40	50
28. Mkanifett (Stearodendron Stuhlmannii *Engl.*)	Oleodistearin	5·8—11·7	0·9289	40—42	—	186·6—191·7	1·2	38·7—41·9	57·5—61·6	65
29. Kokumbutter (Garcinia indica *Choisy*)	Oleodistearin nebst einer sehr geringen Menge flüchtiger Fettsäuren	7—10·5	bei 100° C. bez. auf Wasser v. 100° 0·8889	41—42	46	186·8—191·3	0·11—1·54	33·1—34·2	59·4	25

[1]) Diese Zahlen sind durch Verdopplung der Reichertschen Zahl erhalten worden.

Name und Abstammung des Fettes	Zusammensetzung	Beobachteter Gehalt an freien Fettsäuren auf Ölsäure berechnet %	Spezif. Gewicht bei 15° C.	Schmelzpunkt ° C.	Refraktometeranzeige in Zeiß' Butterrefrakt. bei 40° C.	Verseifungszahl	Reichert-Meißlsche Zahl	Jodzahl	Erstarrungspunkt der Fettsäuren ° C.	Fettgehalt der Samen %
30. Sheabutter (Butyrospermum Parkii *Kotschy*)	Glyzeride fester Fettsäuren u. d. Ölsäure u. eine wachsartige Substanz	4·5—11	0·953—0·955	23—29	—	182—192·3	—	53·8	38	50
31. Fett der Samen von Anacardium occidentale *L.* (Anacardiaceae)	—	—	—	—	—	179·5—180·2	60·6	—	—	—
32. Muskatbutter (Myristica fragrans *Houth.* M. moschata *Thumb.*)	Glyzeride der Myristinsäure u. Ölsäure und ein unverseifbares äther. Öl	8—22	0·945—0·996	38·5—41	—	154 (?)—191	1—4	30—50·8	40	—
33. Sorghofett (Sorghum cernuum)	Glyzeride der Eruka-, Öl-, Rizinol- u. Linolsäure	—	0·9282	39—40	—	172·1	2·1	98·89	—	—
34. Dikafett (Irvingia gabonensis, Irvingia Barteri *Hooker*)	Glyzeride der Laurin-, Myristin- und Ölsäure (?)	8·6—9·8	—	29—31	—	—	—	31	—	60
35. Kay-Kaywachs (Irvingia Oliveri Pierre u. I. malayana Oliv.)	Glyzeride der Ölsäure u. fester Fettsäuren	70 (?)	—	38	—	—	—	—	—	50
36. Taririfett (Picramnia sp.)	Neben anderen Glyzeriden das der Taririsäure	—	—	47	—	—	—	—	—	67
37. Venezolanisches Ölnußfett (Virola venezuelensis)	Glyzerid d. Myristinsäure	—	—	54—55	—	—	—	—	—	47

2. Tierfette.

Name und Abstammung des Fettes	Zusammensetzung	Beobachteter Gehalt an freien Fettsäuren auf Ölsäure berechnet %	Spezif. Gewicht bei 15° C.	Schmelzpunkt ° C.	Refraktometeranzeige in Zeiß' Butterrefrakt. bei 40° C.	Verseifungszahl	Reichert-Meißlsche Zahl	Jodzahl	Erstarrungspunkt der Fettsäuren ° C.	Acetylzahl der Fettsäuren
1. Eisbärenfett (Ursus maritimus)	—	—	0·9256	—	—	187·9	—	147	—	—
2. Auerhahnfett (Tetrao urogallus)	—	2·95	0·9296	—	—	201·6	(Reichert) 2·1	121·1	25—28	45·3
3. Klapperschlangenfett (Crotalus durissus)	—	—	0·9217	—	—	210·9	—	105·6	—	—
4. Hasenfett (Lepus timidus)	—	0·7—4	0·9288—0·9397	35—40	49	198·3—205·8	(Reichert) 0·74—2·4	81·1—119·1	36—40	34·8
5. Bärenfett (Ursus arctos)	—	1·1	0·913—0·9211	30·5—32·25	53	194·8—200·5	1·15—1·66	98·5—107·4	—	—
6. Wildentenfett (Anas boschas)	—	0·75	—	—	—	198·5	(Reichert) 1·3	84·6	30—31	—
7. Wildkaninchenfett (Lepus cuniculus)	—	2·35—4·85	0·9345—0·9435	35—38	—	198·3—200·3	—	96·9—102·8	39—41	41·7
8. Wildgansfett (Anser cinereus)	—	—	0·9158	—	—	—	—	99·6	33—34	—
9. Starenfett (Sturnus vulgaris)	—	—	—	30—35	—	209·2	—	83·7	30—31	—
10. Taubenfett (Columba livia)	—	—	—	—	—	—	—	82·1	33—34	—
11. Truthahnfett (Meleagris gallopavo)	—	2	0·9220	—	—	200·5	(Reichert) 2·2	81·15	31—32	—
12. Fuchsfett (Canis vulpes)	—	2·95—7·95	0·9412	35—40	—	191·7	(Reichert) 1·3	75·3—84	36—37	43·1
13. Pferdemarkfett (Equus caballus)	—	0·4—0·5	0·9204—0·9221	35—39	—	199·7—200	(Reichert) 1	77·6—80·6	34—36	—

Name und Abstammung des Fettes	Zusammensetzung	Beobachteter Gehalt an freien Fettsäuren auf Ölsäure berechnet %	Spezif. Gewicht bei 15° C.	Schmelzpunkt °C.	Refraktometeranzeige in Zeiß' Butterrefrakt. bei 25° C.	Verseifungszahl	Reichert-Meißlsche Zahl	Jodzahl	Erstarrungspunkt der Fettsäuren °C.	Acetylzahl der Fettsäuren
14. Gänsefett (Anser cinereus)	Glyzeride der Palmitin-, Stearin- und Ölsäure	0·3—3·5	0·9227—0·9274	26—34	50—50·5	184—198	0·2—1·96	58·7—71·5	31—32	27
15. Hauskaninchenfett (Lepus cuniculus)	—	3·1	0·9342	40—42	—	202·6	(Reichert) 2·8	69·6	37—39	31
16. Pferdefett (Equus caballus)	Glyzeride der Stearin-, Palmitin-, Öl- und Linolsäure	0·87—1·22	0·919—0·933	20—42	51·5—55·2	195·1—199·5	0·44—2·14	78·8—94	30—37·7	6·6—14
17. Wildschweinfett (Sus scrofa)	—	1·3—2·25	0·9424	40—44	—	195·1	(Reichert) 0·68	76·6	32·5—33·5	29·3
18. Dachsfett (Meles taxus)	—	2·65—3·6	0·9226—0·9331	30—38	—	193·1—202·3	(Reichert) 0·36—0·81	71·3—75·1	28—31	13·1—32·6
19. Edelmarderfett (Mustela martes)	—	—	0·9345	33—40	—	204	(Reichert) 1·1	70·2	35—37	—
20. Schweinefett (Sus scrofa)	Glyzeride d. Laurin- (?), Myristin- (?), Palmitin-, Stearin-, Öl-, Linol- u. Linolen-(?) säure	0·2—2	0·931—0·938	36—46	48·6—52	193—200	—	50—70	34—40	—
21. Hühnerfett (Gallus domesticus)	—	0·6	0·9241	33—40	—	193·5	(Reichert) 1	58—77·2	32—34	45·2
22. Iltisfett (Mustela putorus)	—	—	—	—	—	—	—	62·8	26—27	—
23. Hausentenfett (Anas boschas)	—	—	—	36—39	—	—	—	58·5	—	—
24. Hundefett (Canis familiaris)	—	0·7—1·5	0·923	37—40	—	194·4—196·4	(Reichert) 0·51—0·63	58·5	34—36	9·5—12·3

25.	Wildkatzenfett (Felis catus)	—	4·65	0·9304	37—38	—	199·9	2·5 (Reichert)	57·8	36—37	19·5
26.	Menschenfett (Homo sapiens)	Glyzeride der Palmitin-, Stearin-, Myristin-(?) u. Ölsäure	0·84	0·9179	17·5	49·6—53	193·3—199	0·25—2·12	57·2—66·3	30·5	—
27.	Hauskatzenfett (Felis domestica)	—	1·15—12·8	0·9304	39—40	—	190·7	(Reichert) 0·9	54·5	35—36	10
28.	Rindermarkfett (Bos taurus)	Glyzeride der Palmitin-, Stearin- u. Ölsäure	0·4—0·5	0·9311—0·938	37—45	—	195·8—198·1	(Reichert) 1·1	39·2—51	38	—
29.	Kamelfett (Camelus dromedarius)	—	—	—	—	—	—	—	36·5—38·7	—	—
30.	Rindertalg (Bos taurus)	Glyzeride der Palmitin-, Stearin-, Öl- u. Linolen(?)säure	0·5—2·5	0·930—0·952	42—49	45—49	193·2—200	(Reichert) 0·5	35·4—45·4	39·3—46·6	—
31.	Hammeltalg (Ovis aries)	Glyzeride der Palmitin-, Stearin- u. Ölsäure	0·72—9·3	0·937—0·961	44—51	—	195·2—196·5	—	32·7—46·2	41—46·8	—
32.	Renntierfett (Cervus tarandus)	Glyzeride der Palmitin-, Stearin- u. Ölsäure	2·18—2·65	—	48	—	194·4—198·8	—	31·36—35·8	—	—
33.	Elchfett (Cervus alces)	—	0·43—1·8	0·9625	49—52	—	195·1—200	(Reichert) 0·78	35—35·9	48—50	16·2
34.	Rehfett (Cervus capreolus)	—	0·87—1·65	0·9659	52—54	—	199	(Reichert) 0·99	32·1	49—50	12·5
35.	Butterfett (Bos taurus)	Glyzeride d. Butter-, Kapron-, Kapryl-, Kaprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin- und Ölsäure	0·84—2·4 (Zulässigkeitsgrenze)	0·926—0·940	28—33	40·5—44·4	220—245	25—32·8	26—38	33—38	9·6—18·2
36.	Damhirschfett (Cervus dama)	—	1·45—2·65	0·9615	52—53	—	195·6	(Reichert) 1·7	26·4	47—48	18·4

Name und Abstammung des Fettes	Zusammensetzung	Beobachteter Gehalt an freien Fettsäuren auf Ölsäure berechnet %	Spezif. Gewicht bei 15° C.	Schmelzpunkt °C.	Refraktometeranzeige in Zeiß' Butterrefrakt. bei 40° C.	Verseifungszahl	Reichert-Meißlsche Zahl	Jodzahl	Erstarrungspunkt der Fettsäuren °C.	Acetylzahl der Fettsäuren
37. Gemsenfett (Antilope rupicapra)	—	1·6	0·9697	54—56	—	203·3	1·8 (Reichert)	25	51—52	7·5
38. Hirschtalg (Cervus elaphus)	—	1·75—2·95	0·967	49—52	—	199·9	1·66 (Reichert)	20·5—23·6	46—48	—
39. Stinktierfett (Mephitis varians)	—	—	0·9166	—	—	206	—	—	—	—

D. Feste Wachse.

1. Pflanzenwachse.

Name und Abstammung des Wachses	Zusammensetzung	Gehalt an unverseifbaren Bestandteilen und Wachsalkoholen %	Spezif. Gewicht bei 15° C.	Schmelzpunkt °C.	Säurezahl	Verseifungszahl	Ätherzahl	Jodzahl	Acetylzahl
1. Karnaubawachs (Copernicia cerifera)	Cerotinsäuremyricylester, Myricylalkohol, Cerylalkohol, ein Alkohol $C_{25}H_{52}O_2$, Cerotinsäure, Karnaubasäure und eine Oxysäure $C_{21}H_{42}O_3$	55	0·990—0·999	83—91	3·4—8	79—86·5	75—80	10—13	—
2. Pisangwachs (Musa sapientum und M. paradisiaca)	Pisangcerylalkohol (?), Pisangcerylsäure	—	0·963—0·970	78—81	2—3	—	—	—	—
3. Godangwachs (Ficus ceriflua)	Ficcocerylalkohol, Ficcocerylsäure	—	1·0115	61	—	—	—	—	—
4. Flachswachs (Linum usitatissimum)	Phytosterin, Cerylalkohol, Palmitin-, Stearin-, Öl-, Linol-, Linolensäure	81·3	0·9083	61·5	54·5	101·5	47	9·6	—

5. Schellackwachs (von Gummilackbäumen Croton lacciferum etc.)	Cerylalkohol, Myricylalkohol, Palmitin- (?), Stearin- (?), Ölsäure (?)	—	—	59—60	—	57·6	—	—	57·4

2. Tierwachse.

Name und Abstammung des Wachses	Zusammensetzung	Gehalt an unverseifbaren Bestandteilen und Wachsalkoholen %	Spezif. Gewicht bei 15° C.	Schmelzpunkt °C.	Säurezahl	Verseifungszahl	Ätherzahl	Jodzahl	Reichert-Meißlsche Zahl
1. Wollfett (Ovis aries)	Cerylalkohol, Cholesterin, Isocholesterin, Lanolinalkohol, Karnaubylalkohol, Isovalerian-, Butter-, Kapron-, Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Cerotin-, Karnauba-, Lanopalmin-, Lanocerinsäure, ein Dioxysäure-Lakton	38·7—44	—	—	13·9—15·5	88·2—108·8	74·3—93·3	20·2—21·1	6·7—9·9
2. Bienenwachs (Apis mellifica)	Cerotinsäure, Melissinsäure, Cerotinsäuremyricylester, Ceryl-, Myricylalkohol, ein ungesättigter Alkohol u. Kohlenwasserstoffe	52·4—55·25	0·959—0·970	63—70	16·8—21	90—98	73·2—77	8—11	0·4
3. Insektenwachs (Coccus ceriferus)	Cerotinsäurecerylester	—	0·926—0·970	81—83	—	78—93	78—93	—	—
4. Walrat (Physeter macrocephalus u. Hyperoodon rostratus)	Palmitinsäurecetylester, Glyzeride der Laurin-, Myristin-, Stearinsäure und etwas freie Wachsalkohole	51·5	0·943—0·960	42—49	0—5·17	125·8—134·6	125·8—129·43	—	—
5. Psyllawachs (Psylla alni)	Psyllostearylsäurepsyllostearylester	—	—	96	—	—	—	—	—

Namenregister.

(Die beigesetzten Ziffern bedeuten die Seitenzahlen.)

Sachregister.

(Die beigesetzten Ziffern bedeuten die Seitenzahlen.)






COUNTWAY LIBRARY
HC 369R V